

(21)申請案號：103101767

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 17 日

(51)Int. Cl. : G02B5/20 (2006.01)

(30)優先權：2013/01/18 日本 2013-007220

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：高桑英希 TAKAKUWA, HIDEKI (JP)；吉林光司 YOSHIKAWA, MITSUJI (JP)；嶋田和人 SHIMADA, KAZUTO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 140 頁

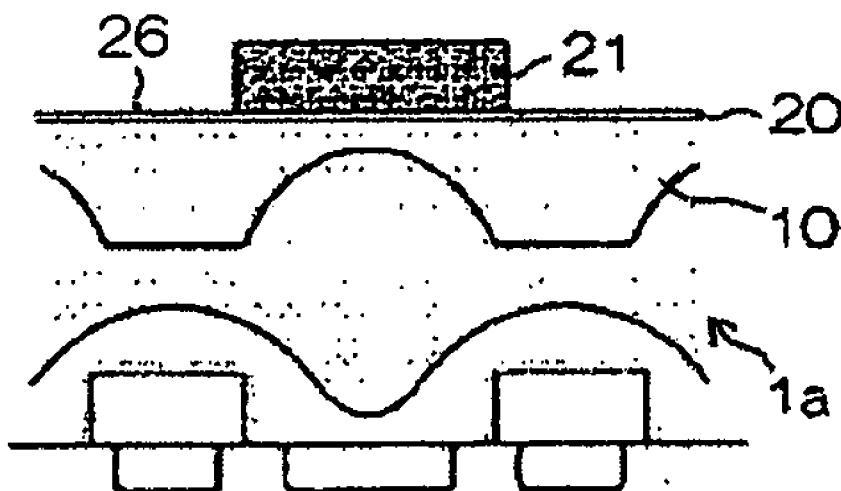
(54)名稱

彩色濾光片的製造方法

METHOD FOR MANUFACTURING COLOR FILTER

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種彩色濾光片的製造方法，抗蝕劑圖案的去除步驟中的彩色濾光片的剝落得到抑制。本發明的彩色濾光片的製造方法包括：硬化膜形成步驟，於支撐體上形成含有一次粒徑為 1 nm~100 nm 的金屬氧化物粒子的硬化膜；著色層形成步驟，於硬化膜上形成著色層；光阻層形成步驟，於著色層上形成光阻層；圖案形成步驟，將光阻層以圖案狀去除，藉此於著色層上形成抗蝕劑圖案；蝕刻步驟，將抗蝕劑圖案作為蝕刻遮罩，藉由使用蝕刻氣體的乾式蝕刻法對著色層進行蝕刻；以及抗蝕劑圖案去除步驟，將蝕刻步驟後殘存的抗蝕劑圖案去除。



1a：基板

10：平坦化層

20：硬化膜

21：著色層

26：硬化膜露出部

圖 2(g)

(21)申請案號：103101767

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 17 日

(51)Int. Cl. : G02B5/20 (2006.01)

(30)優先權：2013/01/18 日本

2013-007220

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：高桑英希 TAKAKUWA, HIDEKI (JP)；吉林光司 YOSHIBAYASHI, MITSUJI (JP)；嶋田和人 SHIMADA, KAZUTO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 140 頁

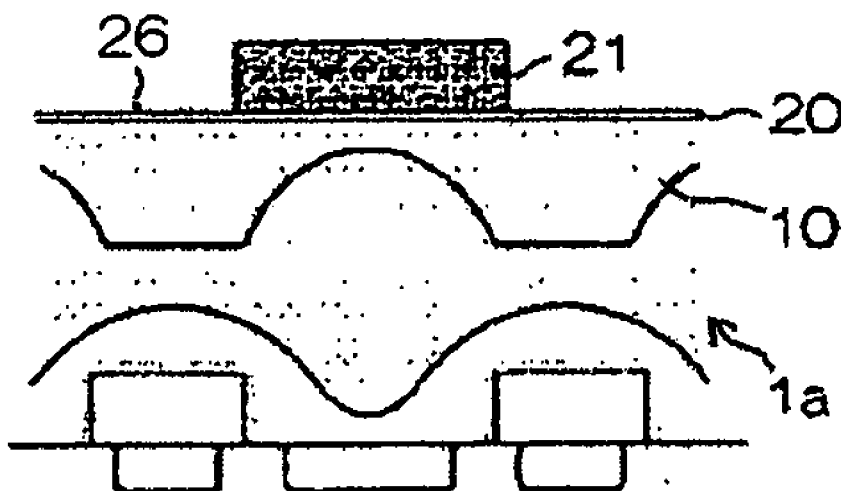
(54)名稱

彩色濾光片的製造方法

METHOD FOR MANUFACTURING COLOR FILTER

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種彩色濾光片的製造方法，抗蝕劑圖案的去除步驟中的彩色濾光片的剝落得到抑制。本發明的彩色濾光片的製造方法包括：硬化膜形成步驟，於支撐體上形成含有一次粒徑為 1 nm~100 nm 的金屬氧化物粒子的硬化膜；著色層形成步驟，於硬化膜上形成著色層；光阻層形成步驟，於著色層上形成光阻層；圖案形成步驟，將光阻層以圖案狀去除，藉此於著色層上形成抗蝕劑圖案；蝕刻步驟，將抗蝕劑圖案作為蝕刻遮罩，藉由使用蝕刻氣體的乾式蝕刻法對著色層進行蝕刻；以及抗蝕劑圖案去除步驟，將蝕刻步驟後殘存的抗蝕劑圖案去除。



1a：基板

10：平坦化層

20：硬化膜

21：著色層

26：硬化膜露出部

圖 2(g)

發明摘要

※ 申請案號：103101767

※ 申請日：103.1.17

※IPC 分類：G02B 5/20 (2006.01)

【發明名稱】

彩色濾光片的製造方法

METHOD FOR MANUFACTURING COLOR FILTER

【中文】

○ 本發明的目的在於提供一種彩色濾光片的製造方法，抗蝕劑圖案的去除步驟中的彩色濾光片的剝落得到抑制。本發明的彩色濾光片的製造方法包括：硬化膜形成步驟，於支撐體上形成含有一次粒徑為 1 nm~100 nm 的金屬氧化物粒子的硬化膜；著色層形成步驟，於硬化膜上形成著色層；光阻層形成步驟，於著色層上形成光阻層；圖案形成步驟，將光阻層以圖案狀去除，藉此於著色層上形成抗蝕劑圖案；蝕刻步驟，將抗蝕劑圖案作為蝕刻遮罩，藉由使用蝕刻氣體的乾式蝕刻法對著色層進行蝕刻；以及抗蝕劑圖案去除步驟，將蝕刻步驟後殘存的抗蝕劑圖案去除。

【英文】

A purpose of the invention is to provide a method for manufacturing a color filter, wherein a peeling of a color filter in a step for removing a resist pattern is restrained. The method for manufacturing the color filter of the invention includes: a step for forming a cured film, wherein a cured film containing metal oxide

particles having a primary particle diameter from 1 nm to 100 nm is formed on a support body; a step for forming a coloring layer, wherein a coloring layer is formed on the cured film; a step for forming a photoresist layer, wherein a photoresist layer is formed on the coloring layer; a step for forming a pattern, wherein the photoresist layer is removed in a patterned shape to form a resist pattern on the coloring layer; a step for etching, wherein the resist pattern is used as an etching mask to etch the coloring layer by a dry etching method using an etching gas; and a step for removing the resist pattern, wherein a remaining resist pattern after the etching step is removed.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 2 (g)。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1a：基板

10：平坦化層

20：硬化膜

21：著色層

26：硬化膜露出部

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

particles having a primary particle diameter from 1 nm to 100 nm is formed on a support body; a step for forming a coloring layer, wherein a coloring layer is formed on the cured film; a step for forming a photoresist layer, wherein a photoresist layer is formed on the coloring layer; a step for forming a pattern, wherein the photoresist layer is removed in a patterned shape to form a resist pattern on the coloring layer; a step for etching, wherein the resist pattern is used as an etching mask to etch the coloring layer by a dry etching method using an etching gas; and a step for removing the resist pattern, wherein a remaining resist pattern after the etching step is removed.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 2 (g)。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1a：基板

10：平坦化層

20：硬化膜

21：著色層

26：硬化膜露出部

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

彩色濾光片的製造方法

METHOD FOR MANUFACTURING COLOR FILTER

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種彩色濾光片的製造方法，特別是有關於一種使用乾式蝕刻法（dry etching method）的彩色濾光片的製造方法。

【先前技術】

【0002】 對於液晶顯示元件或固體攝像元件中所用的彩色濾光片而言，期望進一步的高精細化。特別是固體攝像元件的微細化顯著，需要尺寸小於 2.0 μm 的高解析技術，先前的光微影法逐漸在解析力的方面有極限。

【0003】 相對於利用光微影法的彩色濾光片的製造法，乾式蝕刻法作為有效地形成更薄的膜且微細圖案的方法而為人所知。乾式蝕刻法一直以來被用作對色素的蒸鍍薄膜進行圖案形成的方法，已提出了各種方法。

例如專利文獻 1 中提出：為了抑制著色層被去除的區域的一部分支撐體亦被削去而產生階差的情況，使用金屬的阻擋層（stopper layer）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2008-241744 號公報

【0005】 然而，本發明者等人使用專利文獻 1 中具體揭示的阻擋膜（拉薩工業（Rasa Industries）公司製造的阿庫格拉斯（ACCUGLASS））並對其進行了評價，結果發現，有時在後續步驟的去除抗蝕劑圖案時，所形成的彩色濾光片從支撐體上剝落。

【發明內容】

【0006】 鑒於上述實際情況，本發明的目的在於提供一種彩色濾光片的製造方法，該製造方法中，抗蝕劑圖案的去除步驟中的彩色濾光片的剝落得到抑制。

【0007】 本發明者爲了達成上述課題而進行了努力研究，結果發現，藉由在支撐體上設置含有一次粒徑爲 1 nm～100 nm 的金屬氧化物粒子的硬化膜，可解決上述課題，從而完成了本發明。

即，本發明者等人發現，藉由以下構成可解決上述課題。

【0008】 （1）一種彩色濾光片的製造方法，其特徵在於包括以下步驟：

硬化膜形成步驟，於支撐體上形成含有一次粒徑爲 1 nm～100 nm 的金屬氧化物粒子的硬化膜；

著色層形成步驟，於硬化膜上形成著色層；

光阻層形成步驟，於著色層上形成光阻層；

圖案形成步驟，將光阻層以圖案狀去除，藉此在著色層上形成抗蝕劑圖案；

蝕刻步驟，將抗蝕劑圖案作為蝕刻遮罩，藉由使用蝕刻氣體的乾式蝕刻法對著色層進行蝕刻；以及

抗蝕劑圖案去除步驟，將蝕刻步驟後殘存的抗蝕劑圖案去除。

(2) 如(1)所記載的彩色濾光片的製造方法，其中相對於硬化膜總質量，硬化膜中的金屬氧化物粒子的含量為 50 質量%以上、77 質量%以下。

(3) 如(1)或(2)所記載的彩色濾光片的製造方法，其中金屬氧化物粒子為選自由二氧化鈦及氧化鋯所組成的組群中的至少一種。

(4) 如(1)至(3)中任一項所記載的彩色濾光片的製造方法，其中硬化膜的厚度為 5 nm～500 nm。

(5) 如(1)至(4)中任一項所記載的彩色濾光片的製造方法，其中硬化膜含有重量平均分子量為 10000 以下的後述通式(1)所表示的高分子化合物(A)。

(6) 如(1)至(5)中任一項所記載的彩色濾光片的製造方法，其中硬化膜形成步驟為使用硬化膜形成用組成物來形成硬化膜的步驟，上述硬化膜形成用組成物至少含有金屬氧化物粒子及分子內具有 2 個以上的環氧基或氧雜環丁基的化合物。

[發明的效果]

【0009】 根據本發明，可提供一種彩色濾光片的製造方法，該製造方法中，抗蝕劑圖案的去除步驟中的彩色濾光片的剝落得到抑制。

【圖式簡單說明】**【0010】**

圖 1 為使用本發明的彩色濾光片的固體攝像元件的剖面圖。

圖 2 (a) ~ 圖 2 (g) 為表示本發明的彩色濾光片的製造方法的剖面圖。

【實施方式】

【0011】 以下，依照隨附圖式對本發明的彩色濾光片的製造方法的較佳實施形態加以詳細說明。

【0012】 首先，示出使用藉由本發明的彩色濾光片的製造方法所形成的彩色濾光片的固體攝像元件等的例子。圖 1 為固體攝像元件的剖面圖。

固體攝像裝置 1 中，於在 n 型基板上形成有 p 型井層的半導體基板 2 的表面上，形成有 n 型固體攝像元件 3、n 型傳輸通道 4。於傳輸通道 4 的上方，介隔包含氧化矽等的絕緣膜而形成有傳輸電極 5。

傳輸電極 5 是由鎢 (W) 等所形成，且由在固體攝像元件 3 上方具有開口部的遮光膜所覆蓋。於由遮光膜所覆蓋的傳輸電極 5 上，形成有藉由常壓化學氣相沈積 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 法所成膜並經回流 (reflow) 而成的硼磷矽酸鹽玻璃 (Boron Phosphorus Silicate Glass, BPSG) 膜 6。

於 BPSG 膜 6 中形成有下凸透鏡的形狀，於下凸透鏡形狀部分中，藉由將高折射率且透射性高的 SiN 進行電漿 CVD 而形成層

內透鏡 7。

於層內透鏡 7 的上方，形成有由有機樹脂膜、BPSG 膜或氧化矽系絕緣膜等所形成的平坦化層 10。

於平坦化層 10 上，形成有由紅色 (R)、綠色 (G)、藍色 (B) 三原色所構成的彩色濾光片 8。於彩色濾光片 8 上，藉由光阻材料而形成有微透鏡 9。

【0013】 固體攝像裝置 1 具備此種構成，自微透鏡 9 入射的光通過彩色濾光片 8，藉此各色的光被抽取，由層內透鏡 7 所收集的各色的光藉由固體攝像元件 3 而被轉變為電訊號 (electric signal)。

【0014】 繼而，對本發明的彩色濾光片的製造方法加以說明。圖 2 (a) ~ 圖 2 (g) 為表示彩色濾光片的製造方法的剖面圖。

本發明的彩色濾光片的製造方法包括以下步驟：硬化膜形成步驟，於支撐體上形成硬化膜；著色層形成步驟，於硬化膜上形成著色層；光阻層形成步驟，於著色層上形成光阻層；圖案形成步驟，將光阻層以圖案狀去除，藉此於著色層上形成抗蝕劑圖案；蝕刻步驟，將抗蝕劑圖案作為蝕刻遮罩來進行著色層的蝕刻；以及抗蝕劑圖案去除（剝離）步驟，將抗蝕劑圖案去除。

以下，對各步驟中使用的材料、順序加以詳述。

【0015】 <硬化膜形成步驟>

硬化膜形成步驟為於支撐體上形成含有一次粒徑為 1 nm ~ 100 nm 的金屬氧化物粒子的硬化膜的步驟。

更具體而言，如圖 2 (a) 及圖 2 (b) 所示，於形成至平坦化

層 10 為止的作為支撐體的基板 1a 的平坦化層 10 上，形成含有一次粒徑為 1 nm～100 nm 的金屬氧化物粒子的硬化膜 20。

再者，於圖 2 (b) 中，於平坦化層 10 上形成硬化膜 20，但平坦化層 10 本身亦可為上述硬化膜。

首先，對支撐體及硬化膜中所含的材料加以詳述，其後對步驟的順序加以詳述。

【0016】 (支撐體)

成為支撐體的基板 1a 只要是使用彩色濾光片者，則並無特別限制，可列舉固體攝像元件等中所用的光電轉換元件基板，例如矽基板、氧化膜、氮化矽等。另外，亦可於該些支撐體與著色層之間在不損及本發明效果的範圍內設置中間層等其他層。

【0017】 ((A) 金屬氧化物粒子)

硬化膜中所含的金屬氧化物粒子的一次粒徑為 1 nm～100 nm。其中，就硬化膜的透明性及硬化性組成物的經時穩定性的觀點而言，較佳為 5 nm～80 nm，更佳為 10 nm～70 nm。

於一次粒徑小於 1 nm 的情形時，硬化性組成物的經時穩定性劣化，並且於抗蝕劑圖案去除時亦產生彩色濾光片自支撐體的剝落。另外，於一次粒徑超過 100 nm 的情形時，由光散射導致硬化膜的透明性降低，並且於抗蝕劑圖案去除時亦產生彩色濾光片自支撐體的剝落。

金屬氧化物粒子的一次粒徑為平均值，關於其測定方法，利用電子顯微鏡對硬化膜的剖面進行觀察，測定至少 20 個以上的金

屬氧化物粒子的一次粒徑（直徑），對該些值進行算術平均而求出一粒徑。再者，於金屬氧化物粒子並非球狀的情形時，將其長徑作為直徑來進行操作。

再者，於如後述般使用含有金屬氧化物粒子的硬化膜形成用組成物的情形時，可藉由公知的裝置（例如日機裝的 Microtrac UPA-EX150（動態光散射法））來測定、求出組成物中的金屬氧化物粒子的一次粒徑。

【0018】 金屬氧化物粒子所含的金屬原子的種類並無特別限制，例如較佳為含有選自由元素週期表（國際純化學暨應用化學聯合會（International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC）1991）的第 4 週期、第 5 週期及第 6 週期所組成的組群中的金屬原子。另外，較佳為含有選自由第 2 族～第 14 族所組成的組群中的一種或兩種以上的金屬，更佳為含有選自由第 2 族、第 8 族、第 9 族、第 10 族、第 11 族、第 12 族、第 13 族及第 14 族所組成的組群中的金屬原子。

更具體而言，例如可列舉：選自由銅、銀、金、鉑、鋅、鈮、鎳、錫、銮、銻、銦、鐵、矽、鋁、鈮、鐵、錳、鈾、鎢、鈮、鈾、鈦、鈹、銻、銻及鉛所組成的組群中的至少一種金屬原子。其中，更佳為鈦、銻、鋅、鋁，進而佳為鈦。關於較佳為該些金屬原子的理由，一般推測是電子密度高的影響。

金屬氧化物粒子的具體例例如可列舉：氧化鈦、氧化銻、氧化鋅、氧化鋁等。

【0019】 無色或透明的二氧化鈦粒子可由化學式 TiO_2 來表示，較佳為純度為 70%以上，更佳為純度為 80%以上，進而佳為純度為 85%以上。相對於粒子的總質量，通式 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (n 表示 2~4 的數) 所表示的低價氧化鈦、氮氧化鈦等較佳為 30 質量%以下，更佳為 20 質量%以下，進而佳為 15 質量%以下。另外，二氧化鈦粒子較佳為金紅石 (rutile) 型結晶的二氧化鈦粒子。

金屬氧化物粒子的折射率並無特別限制，就獲得高折射率的觀點而言，較佳為 1.75~2.70，更佳為 1.90~2.70。關於該折射率的測定方法，可利用阿貝折射率計 (愛宕 (Atago) (股) 製造) 來進行測定 (測定溫度為 25℃，波長為 633 nm)。

另外，金屬氧化物粒子的比表面積較佳為 $10 \text{ m}^2/\text{g} \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $20 \text{ m}^2/\text{g} \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，最佳為 $30 \text{ m}^2/\text{g} \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

另外，金屬氧化物粒子的形狀並無特別限制。例如可為米粒狀、球形狀、立方體狀、紡錘形狀或不定形狀。

【0020】 金屬氧化物粒子亦可為藉由有機化合物進行了表面處理者。表面處理時所用的有機化合物的例子中包括：多元醇、烷醇胺、硬脂酸、矽烷偶合劑及鈦酸酯偶合劑。其中，較佳為硬脂酸。

表面處理可利用單獨一種表面處理劑來實施，亦可組合兩種以上的表面處理劑來實施。

另外，藉由鋁、矽、氧化鋯等氧化物對金屬氧化物粒子的表面進行處理的情況亦較佳。藉此，耐候性提高。

【0021】 金屬氧化物粒子可較佳地使用市售品。

二氧化鈦粒子的市售物例如可列舉：石原產業（股）製造的 TTO 系列（TTO-51（A）、TTO-51（C）、TTO-55（C）等），TTO-S、TTO-V 系列（TTO-S-1、TTO-S-2、TTO-V-3 等），帝國化工（Tayca）（股）製造的 MT 系列（MT-01、MT-05 等）等。

二氧化鋯粒子的市售物例如可列舉：UEP（第一稀元素化學工業（股）製造），PCS（日本電工（股）製造），JS-01、JS-03、JS-04（日本電工（股）製造），UEP-100（第一稀元素化學工業（股）製造）等。

二氧化矽粒子的市售物例如可列舉 OG502-31 科萊恩公司（（Clariant Co.）製造）等。

金屬氧化物粒子可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0022】 硬化膜中的金屬氧化物粒子的含量並無特別限制，就進一步抑制彩色濾光片的剝落的方面而言，相對於硬化膜總質量，較佳為 5 質量%～85 質量%，更佳為 5 質量%～80 質量%。特別就進一步抑制彩色濾光片的剝落的方面而言，進而佳為 50 質量%～77 質量%，尤佳為 60 質量%～75 質量%。

【0023】 硬化膜的厚度並無特別限制，就進一步抑制彩色濾光片的剝落的方面而言，較佳為 5 nm～500 nm，更佳為 20 nm～450 nm，進而佳為 50 nm～400 nm。

【0024】 就彩色濾光片的密接性的方面而言，硬化膜較佳為折射率為 1.85～2.60，更佳為 1.90～2.60。

硬化膜的折射率為 1.85~2.60 的物性可藉由含有後述 (B) 高分子分散劑而較佳地達成，進而亦可藉由任意方法來達成。例如亦可藉由調整後述 (C) 聚合性化合物或可進一步添加的黏合聚合物的種類及含量、或調整金屬氧化物粒子的種類及含量來更可靠地達成。

【0025】（硬化膜的製造方法）

硬化膜的製造方法並無特別限制，可採用公知的方法。例如可採用以下方法：將含有上述金屬氧化物粒子的硬化膜形成用組成物塗佈於支撐體上，視需要實施硬化處理（例如加熱處理及/或曝光處理）。

塗佈的方法並無特別限制，可列舉噴霧法、輥式塗佈法、旋轉塗佈法（旋塗法）、棒式塗佈法等。

再者，硬化膜形成用組成物中，亦可如後述般含有金屬氧化物粒子以外的成分。例如可列舉後述高分子分散劑、聚合性化合物、溶劑等。

【0026】 另外，硬化膜形成用組成物較佳為透明的組成物，更具體而言，較佳為藉由組成物來形成膜厚為 1.0 μm 的硬化膜時，對硬化膜的厚度方向的光透射率於 400 nm~700 nm 的整個波長範圍內達到 90%以上般的組成物。

即，硬化膜（透明膜）較佳為於膜厚為 1.0 μm 時，對膜的厚度方向的光透射率於 400 nm~700 nm 的整個波長範圍內達到 90%以上般的膜。

此種光透射率的物性可藉由任意方法來達成，例如可藉由在硬化膜形成用組成物中調整後述（C）聚合性化合物或可進一步添加的（I）黏合聚合物的種類及含量來較佳地達成。另外，藉由調整（A）金屬氧化物粒子的粒徑或後述（B）高分子分散劑的種類及添加量，亦可較佳地達成上述光透射率的物性。

【0027】 再者，上述光透射率較佳為於 400 nm～700 nm 的整個波長範圍內為 95%以上，更佳為 99%以上，最佳為 100%。

硬化膜形成用組成物較佳為實質上不含著色劑。更具體而言，相對於組成物的總固體成分，著色劑的含量較佳為 0 質量%。

【0028】 （其他任意成分）

硬化膜或硬化膜形成用組成物中，亦可含有上述金屬氧化物粒子以外的成分。例如可列舉：（B）高分子分散劑、（C）聚合性化合物、（D）溶劑、（E）聚合起始劑、（F）增感劑、（G）共增感劑、（H）聚合抑制劑、（I）黏合聚合物、（J）界面活性劑等。尤佳為於硬化膜中含有上述（B）高分子分散劑、（I）黏合聚合物、（J）界面活性劑等。

以下，對各成分加以詳述。

【0029】 （（B）高分子分散劑）

硬化膜中亦可含有高分子分散劑。再者，使硬化膜中含有高分子分散劑的方法有使上述硬化膜形成用組成物中含有高分子分散劑的方法。

【0030】 高分子分散劑的種類並無特別限制，例如可列舉：通常

的高分子分散劑（以下亦適當稱為分散樹脂）[例如聚醯胺-胺及其鹽、聚羧酸及其鹽、高分子量不飽和酸酯、改質聚胺基甲酸酯、改質聚酯、改質聚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸系共聚物、萘磺酸福馬林縮合物]、聚氧伸乙基烷基磷酸酯、聚氧伸乙基烷基胺等。

該些分散樹脂可根據其結構而進一步分類為直鏈狀高分子、末端改質型高分子、接枝型高分子、嵌段型高分子。

【0031】 分散樹脂以吸附於金屬氧化物粒子的表面、防止再凝聚的方式發揮作用。因此，可列舉具有對金屬氧化物粒子表面的固定（anchor）部位的末端改質型高分子、接枝型高分子、嵌段型高分子作為較佳結構。

另一方面，分散樹脂具有以下效果：對金屬氧化物粒子表面進行改質，由此促進分散樹脂的吸附。

【0032】 分散樹脂的具體例可列舉：畢克化學（BYK Chemie）公司製造的「迪斯帕畢克（DISPERBYK）101（聚醯胺-胺磷酸鹽），迪斯帕畢克（DISPERBYK）107（羧酸酯），迪斯帕畢克（DISPERBYK）110、迪斯帕畢克（DISPERBYK）180（含酸性基的共聚物），迪斯帕畢克（DISPERBYK）130（聚醯胺），迪斯帕畢克（DISPERBYK）161、迪斯帕畢克（DISPERBYK）162、迪斯帕畢克（DISPERBYK）163、迪斯帕畢克（DISPERBYK）164、迪斯帕畢克（DISPERBYK）165、迪斯帕畢克（DISPERBYK）166、迪斯帕畢克（DISPERBYK）170（高分子共聚物）」、「畢克（BYK）-P104、畢克（BYK）-P105（高分子量不飽和聚羧酸）」，埃夫卡

(EFKA) 公司製造的「埃夫卡 (EFKA) 4047、埃夫卡 (EFKA) 4050、埃夫卡 (EFKA) 4010、埃夫卡 (EFKA) 4165 (聚胺基甲酸酯系), 埃夫卡 (EFKA) 4330、埃夫卡 (EFKA) 4340 (嵌段共聚物), 埃夫卡 (EFKA) 4400、埃夫卡 (EFKA) 4402 (改質聚丙烯酸酯), 埃夫卡 (EFKA) 5010 (聚酯醯胺), 埃夫卡 (EFKA) 5765 (高分子量聚羧酸鹽), 埃夫卡 (EFKA) 6220 (脂肪酸聚酯), 埃夫卡 (EFKA) 6745 (酞菁衍生物), 埃夫卡 (EFKA) 6750 (偶氮顏料衍生物)」, 味之素精密技術 (Ajinomoto Fine-Techno) 公司製造的「阿吉斯帕 (Ajisper) PB821、阿吉斯帕 (Ajisper) PB822」, 共榮社化學公司製造的「弗洛蘭 (Flowlen) TG-710 (胺基甲酸酯低聚物)」、「波利弗洛 (Polyflow) No.50E、波利弗洛 (Polyflow) No.300 (丙烯酸系共聚物)」, 楠本化成公司製造的「迪斯帕隆 (Disparlon) KS-860、迪斯帕隆 (Disparlon) 873SN、迪斯帕隆 (Disparlon) 874、迪斯帕隆 (Disparlon) #2150 (脂肪族多元羧酸), 迪斯帕隆 (Disparlon) #7004 (聚醚酯), 迪斯帕隆 (Disparlon) DA-703-50、迪斯帕隆 (Disparlon) DA-705、迪斯帕隆 (Disparlon) DA-725」, 花王公司製造的「德莫耳 (Demol) RN、德莫耳 (Demol) N (萘磺酸福馬林聚縮合物), 德莫耳 (Demol) MS、德莫耳 (Demol) C、德莫耳 (Demol) SN-B (芳香族磺酸福馬林聚縮合物)」、「火莫格諾 (Homogenol) L-18 (高分子聚羧酸)」、「艾木閣 (Emulgen) 920、艾木閣 (Emulgen) 930、艾木閣 (Emulgen) 935、艾木閣 (Emulgen) 985 (聚氧伸乙基壬基苯基醚)」、「阿塞他命 (Acetamin)

86 (硬脂基胺乙酸酯)」，路博潤 (Lubrizol) 公司製造的「索努帕斯 (Solsperse) 5000 (酞菁衍生物)，索努帕斯 (Solsperse) 22000 (偶氮顏料衍生物)，索努帕斯 (Solsperse) 13240 (聚酯胺)，索努帕斯 (Solsperse) 3000、索努帕斯 (Solsperse) 17000、索努帕斯 (Solsperse) 27000 (於末端部具有功能部的高分子)，索努帕斯 (Solsperse) 24000、索努帕斯 (Solsperse) 28000、索努帕斯 (Solsperse) 32000、索努帕斯 (Solsperse) 38500 (接枝型高分子)」，日光化學 (Nikko Chemical) 公司製造的「尼克爾 (Nikkol) T106 (聚氧伸乙基山梨醇酐單油酸酯)，MYS-IEX (聚氧伸乙基單硬脂酸酯)」等。

該些樹脂可單獨使用，亦可組合使用兩種以上。

【0033】 分散樹脂的較佳態樣之一可列舉樹脂(B1)，該樹脂(B1)具有含有基團 X (該基團 X 具有 pK_a 為 14 以下的官能基) 的重複單元，及於側鏈上具有原子數 40~10,000 的低聚物鏈或聚合物鏈 Y，且含有鹼性氮原子。

下文中將對具有 pK_a 為 14 以下的官能基的基團 X、及原子數為 40~10,000 的低聚物鏈或聚合物鏈 Y 的詳細情況加以描述。

所謂鹼性氮原子，只要為呈鹼性的氮原子，則並無特別限制，較佳為樹脂(B1)含有具有 pK_b 為 14 以下的氮原子的結構，更佳為含有具有 pK_b 為 10 以下的氮原子的結構。

所謂鹼強度 pK_b ，是指水溫 25℃ 下的 pK_b ，是用以定量地表示鹼的強度的指標之一，與鹼性度常數為相同含意。鹼強度 pK_b

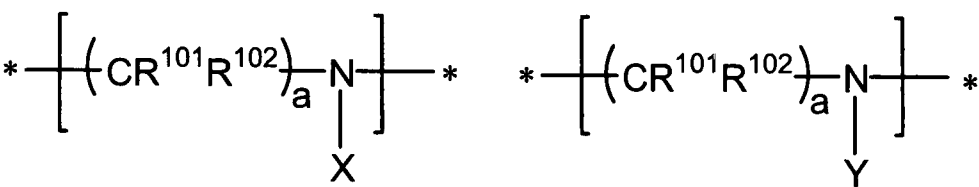
與後述酸強度 pK_a 處於 $pK_b=14-pK_a$ 的關係。

【0034】 上述樹脂 (B1) 較佳為具有以下重複單元及於側鏈上具有原子數 40~10,000 的低聚物鏈或聚合物鏈 Y 的樹脂 (B2)，上述重複單元為含有具有 pK_a 為 14 以下的官能基的基團 X 所鍵結的氮原子的重複單元。

樹脂 (B1) 尤佳為具有 (i) 重複單元及於側鏈上具有 (ii) 原子數 40~10,000 的低聚物鏈或聚合物鏈 Y 的樹脂 (以下適當稱為「特定樹脂」)，上述 (i) 重複單元為選自聚(低級伸烷基亞胺)系重複單元、聚烯丙胺系重複單元、聚二烯丙胺系重複單元、間二甲苯二胺-表氯醇聚縮合物系重複單元及聚乙烯胺系重複單元中的至少一種含有氮原子的重複單元，並且具有基團 X，上述基團 X 鍵結於氮原子且具有 pK_a 為 14 以下的官能基。再者，所謂聚(低級伸烷基亞胺)中的低級表示碳數為 1~5，所謂低級伸烷基亞胺表示碳數 1~5 的伸烷基亞胺。

進而，本發明的特定樹脂較佳為含有具有通式 (I-1) 所表示的重複單元及通式 (I-2) 所表示的重複單元的結構。

【0035】 [化 1]



通式 (I-1)

通式 (I-2)

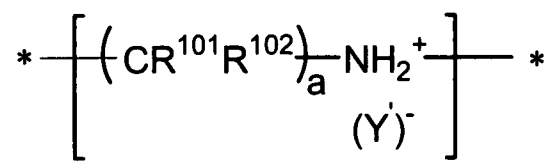
【0036】 上述通式（I-1）及通式（I-2）中， R^{101} 及 R^{102} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或烷基。 a 分別獨立地表示 1～5 的整數。 $*$ 表示重複單元間的連結部。

X 表示具有 pKa 為 14 以下的官能基的基團。

Y 表示原子數為 40～10,000 的低聚物鏈或聚合物鏈。

本發明的特定樹脂較佳為除了通式（I-1）或通式（I-2）所表示的重複單元以外，更具有通式（I-3）所表示的重複單元作為共聚成分。藉由併用此種重複單元，於將該樹脂用作金屬氧化物粒子（A）的分散劑時分散性能進一步提高。

【0037】 [化 2]



通式（I-3）

【0038】 上述通式（I-3）中， $*$ 、 R^{101} 、 R^{102} 及 a 與通式（I-1）為相同含意。

Y' 表示具有陰離子基的原子數為 40～10,000 的低聚物鏈或聚合物鏈。

上述通式（I-3）所表示的重複單元可藉由以下方式形成：於在主鏈部中具有一級或二級胺基的樹脂中，添加具有與胺反應而



形成鹽的基團的低聚物或聚合物來進行反應。此處，陰離子基較佳為 CO_2^- 或 SO_3^- ，最佳為 CO_2^- 。陰離子基較佳為位於 Y' 所具有的低聚物鏈或聚合物鏈的末端位。

通式 (I-1)、通式 (I-2) 及通式 (I-3) 中， R^{101} 及 R^{102} 尤佳為氫原子。就原料獲取的觀點而言，a 較佳為 2。

【0039】 就保存穩定性、顯影性的觀點而言，於特定樹脂所含的所有重複單元中，通式 (I-1) 所表示的重複單元的含量較佳為 1 mol% (莫耳百分比) ~ 80 mol%，最佳為 3 mol% ~ 50 mol%。

就保存穩定性的觀點而言，於特定樹脂的所有重複單元中，通式 (I-2) 所表示的重複單元的含量較佳為 10 mol% ~ 90 mol%，最佳為 30 mol% ~ 70 mol%。

對兩者的含有比進行研究時，就分散穩定性及親疏水性的平衡的觀點而言，較佳為重複單元 (I-1)：重複單元 (I-2) 以莫耳比計而為 10：1 ~ 1：100 的範圍，更佳為 1：1 ~ 1：10 的範圍。

【0040】 再者，視需要而併用的通式 (I-3) 所表示的重複單元是含有原子數為 40 ~ 10,000 的低聚物鏈或聚合物鏈的部分結構離子鍵結於主鏈的氮原子的重複單元，於特定樹脂的所有重複單元中，就效果的觀點而言，較佳為含有 0.5 mol% ~ 20 mol% 的通式 (I-3) 所表示的重複單元，最佳為含有 1 mol% ~ 10 mol% 的通式 (I-3) 所表示的重複單元。

再者，聚合物鏈 Y 進行離子鍵結的情況可藉由紅外光譜法或鹼滴定來確認。

【0041】（具有 pK_a 為 14 以下的官能基的基團 X）

基團 X 具有在水溫 25°C 下的 pK_a 為 14 以下的官能基。此處所謂「 pK_a 」，是指「化學便覽（II）」（修訂 4 版，1993 年，日本化學會編，丸善股份有限公司）中記載的定義。

「 pK_a 為 14 以下的官能基」只要物性滿足該條件，則其結構等並無特別限定，可列舉公知的官能基中 pK_a 滿足上述範圍者，尤佳為 pK_a 為 12 以下的官能基，最佳為 pK_a 為 11 以下的官能基。具體而言，例如可列舉：羧酸（ pK_a ：3～5 左右）、磺酸（ pK_a ：-3～-2 左右）、膦酸（ pK_a ：-1～4 左右）、 $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ （ pK_a ：8～10 左右）、 $-\text{COCH}_2\text{CN}$ （ pK_a ：8～11 左右）、 $-\text{CONHCO}-$ 、酚性羥基、 $-\text{RFCH}_2\text{OH}$ 或 $-(\text{RF})_2\text{CHOH}$ （RF 表示全氟烷基。 pK_a ：9～11 左右）、磺醯胺基（ pK_a ：9～11 左右）等，尤佳為羧酸（ pK_a ：3～5 左右）、磺酸（ pK_a ：-3～-2 左右）、 $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ （ pK_a ：8～10 左右）。

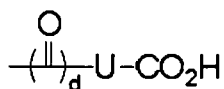
藉由基團 X 具有的官能基的 pK_a 為 14 以下，可達成與金屬氧化物粒子的更牢固的相互作用。

該具有 pK_a 為 14 以下的官能基的基團 X 較佳為直接鍵結於含有氮原子的重複單元中的氮原子上，含有氮原子的重複單元的氮原子與 X 不僅能以共價鍵連結，而且亦可進行離子鍵結而以形成鹽的態樣連結。

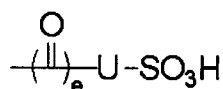
【0042】作為本發明的含有 pK_a 為 14 以下的官能基的基團 X，尤佳為具有通式（V-1）、通式（V-2）或通式（V-3）所表示的結

構。

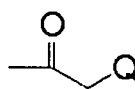
【0043】 [化 3]



通式 (V-1)



通式 (V-2)



通式 (V-3)

【0044】 上述通式 (V-1)、通式 (V-2) 中，U 表示單鍵或二價連結基。d 及 e 分別獨立地表示 0 或 1。上述通式 (V-3) 中，Q 表示醯基或烷氧基羰基。

U 所表示的二價連結基例如可列舉：伸烷基（更具體而言，例如 -CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CHMe-、-(CH₂)₅-、-CH₂CH(n-C₁₀H₂₁)-等）、含氧的伸烷基（更具體而言，例如 -CH₂OCH₂-、-CH₂CH₂OCH₂CH₂-等）、伸芳基（例如伸苯基、甲伸苯基（tolylene）、伸聯苯基、伸萘基、伸呋喃基（furanylene）、伸吡咯基（pyrrolylene）等）、伸烷氧基（例如伸乙氧基、伸丙氧基、伸苯氧基等）等，尤佳為碳數 1~30 的伸烷基或碳數 6~20 的伸芳基，最佳為碳數 1~20 的伸烷基或碳數 6~15 的伸芳基。

另外，就生產性的觀點而言，d 較佳為 1，另外，e 較佳為 0。

Q 表示醯基或烷氧基羰基。Q 的醯基較佳為碳數 1~30 的醯基（例如甲醯基、乙醯基、正丙醯基、苯甲醯基等），尤佳為乙醯基。Q 的烷氧基羰基較佳為碳數 2~30 的烷氧基羰基（例如甲氧

基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基等)。Q 尤佳為醯基，就製造的容易程度、原料的獲取性的觀點而言，較佳為乙醯基。

【0045】（原子數為 40～10,000 的低聚物鏈或聚合物鏈 Y）

低聚物鏈或聚合物鏈 Y 可列舉：可與特定樹脂的主鏈部連結的聚酯、聚醯胺、聚醯亞胺、聚(甲基)丙烯酸酯等公知的聚合物鏈。低聚物鏈或聚合物鏈 Y 的與特定樹脂的鏈結部位較佳為低聚物鏈或聚合物鏈 Y 的末端。

低聚物鏈或聚合物鏈 Y 較佳為與選自聚(低級伸烷基亞胺)系重複單元、聚烯丙胺系重複單元、聚二烯丙胺系重複單元、間二甲苯二胺-表氯醇聚縮合物系重複單元及聚乙烯胺系重複單元中的至少一種含有氮原子的重複單元的氮原子鏈結。選自聚(低級伸烷基亞胺)系重複單元、聚烯丙胺系重複單元、聚二烯丙胺系重複單元、間二甲苯二胺-表氯醇聚縮合物系重複單元及聚乙烯胺系重複單元中的至少一種含有氮原子的重複單元等的主鏈部與低聚物鏈或聚合物鏈 Y 的鏈結方式可為共價鍵、離子鍵或共價鍵及離子鍵的混合。低聚物鏈或聚合物鏈 Y 與主鏈部的鏈結方式的比率為共價鍵：離子鍵=100：0～0：100，較佳為 95：5～5：95，最佳為 90：10～10：90。若為該範圍外，則分散性、分散穩定性惡化，且溶劑溶解性變低。

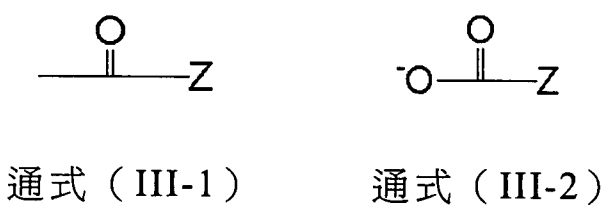
低聚物鏈或聚合物鏈 Y 較佳為與含有氮原子的重複單元的氮原子形成醯胺鍵，或以羧酸鹽的形式形成離子鍵。

【0046】就分散性、分散穩定性、顯影性的觀點而言，低聚物鏈

或聚合物鏈 Y 的原子數較佳為 50～5,000，更佳為 60～3,000。另外，低聚物鏈或聚合物鏈 Y 的數量平均分子量可藉由凝膠滲透層析（Gel Permeation Chromatography，GPC）法的聚苯乙烯換算值來測定。低聚物鏈或聚合物鏈 Y 的數量平均分子量尤佳為 1,000～50,000，就分散性、分散穩定性、顯影性的觀點而言，最佳為 1,000～30,000。

【0047】 尤佳為低聚物鏈或聚合物鏈 Y 具有通式（III-1）所表示的結構。另外，於特定樹脂含有通式（I-3）或通式（II-3）所表示的重複單元的情形時，Y'較佳為通式（III-2）。通式（III-2）中，Z 與通式（III-1）的 Z 為相同含意。

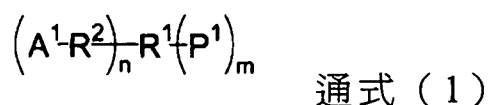
【0048】 [化 4]



【0049】 特定樹脂的具體例可列舉日本專利特開 2012-255148 號公報的段落[0075]～段落[0084]中例示的樹脂。

【0050】 高分子分散劑的其他較佳態樣可列舉重量平均分子量為 10000 以下的下述通式（1）所表示的高分子化合物。

【0051】 [化 5]



【0052】 R^1 表示 $(m+n)$ 價的連結基。 R^2 表示單鍵或二價連結基。 A^1 表示具有至少一種選自由烴基、酸性基、脲基、胺基甲酸酯基、具有配位性氧原子的基團、具有鹼性氮原子的基團、雜環基（具有雜環結構的基團）、烷氧基羰基、烷基胺基羰基、醯亞胺基、羧酸鹽基、磺醯胺基、烷氧基矽烷基、環氧基、異氰酸基及羥基所組成的組群中的基團的一價取代基（以下亦簡稱為取代基 A^1 ）。 n 個 A^1 及 R^2 可分別相同亦可不同。

m 表示 8 以下的正數， n 表示 1~9， $m+n$ 滿足 3~10。

P^1 表示聚合物鏈。 m 個 P^1 可相同亦可不同。

【0053】 高分子化合物所具有的取代基 A^1 可與金屬氧化物粒子相互作用，故藉由高分子化合物具有 n 個（1 個~9 個）的取代基 A^1 ，可與金屬氧化物粒子牢固地相互作用。另外，高分子化合物所具有的 m 個聚合物鏈 P^1 可作為立體排斥基而發揮功能，藉由具有 m 個聚合物鏈 P^1 ，可發揮良好的立體排斥力而使金屬氧化物粒子均勻地分散。進而推測，高分子化合物在分子結構方面不會產生在以前的接枝無規結構的分散劑的情況下可能產生的由粒子間交聯所致的粒子凝聚等弊病。

【0054】 通式（1）所表示的高分子化合物的重量平均分子量為 10000 以下，較佳為 8000 以下。

可認為若重量平均分子量過大，則分散組成物（硬化膜形成用組成物）中的金屬氧化物粒子（A）-高分子分散劑（B）複合體的粒徑變大，所得的膜中粒子彼此不緊密，難以提高折射率。另一方面可認為，藉由將重量平均分子量設定為上述範圍，可將金屬氧化物粒子（A）-高分子分散劑（B）複合體的粒徑抑制得小，所得的膜中粒子彼此變緊密，可提高折射率。另外，理由雖不確定，但可認為，藉由設定為上述範圍，亦可提高分散性，且可降低黏度。

再者，重量平均分子量的下限值並無特別限制，就發揮作為分散劑的功能、甚至更可靠地達成本發明的效果的觀點而言，較佳為 1000 以上，更佳為 3000 以上。

【0055】 以下，對通式（1）的各基團加以詳細說明。

A^1 表示具有至少一種以下官能基及結構的一價取代基：烴基、酸性基、具有鹼性氮原子的基團、脲基、胺基甲酸酯基、具有配位性氧原子的基團、烷氧基羰基、烷基胺基羰基、醯亞胺基、羧酸鹽基、磺醯胺基、烷氧基矽烷基、環氧基、異氰酸基及羥基般的具有對金屬氧化物粒子（A）的吸附能力的官能基，雜環結構般的可具有對金屬氧化物粒子（A）的吸附能力的結構。

再者，以下將該具有對金屬氧化物粒子（A）的吸附能力的部位（上述官能基及結構）適當統稱為「吸附部位」來進行說明。

【0056】 吸附部位只要於一個 A^1 中含有至少一個即可，亦可含有 2 個以上。

另外，於一個 A^1 中含有 2 個以上的吸附部位的態樣可列舉：
 2 個以上的吸附部位介隔鏈狀飽和烴基（可為直鏈狀亦可為分支狀，較佳為碳數 1~10）、環狀飽和烴基（較佳為碳數 3~10）、芳香族基（較佳為碳數 5~10，例如伸苯基）等鍵結而形成一價取代基 A^1 的態樣等，較佳為 2 個以上的吸附部位介隔鏈狀飽和烴基鍵結而形成一價取代基 A^1 的態樣。再者，於吸附部位自身構成一價取代基的情形時，吸附部位本身亦可為 A^1 所表示的一價取代基。

首先，以下對構成 A^1 的吸附部位加以說明。

【0057】 上述「烴基」可列舉脂肪族烴基或芳香族烴基。其中，較佳為碳數 1~20 的基團，更佳為碳數 1~10 的基團。

【0058】 上述「酸性基」例如可列舉羧酸基、磺酸基、單硫酸酯基、磷酸基、單磷酸酯基、硼酸基作為較佳例，更佳為羧酸基、磺酸基、單硫酸酯基、磷酸基、單磷酸酯基、膦酸基、次膦酸基，進而佳為羧酸基、磺酸基、磷酸基、膦酸基、次膦酸基，尤佳為羧酸基。

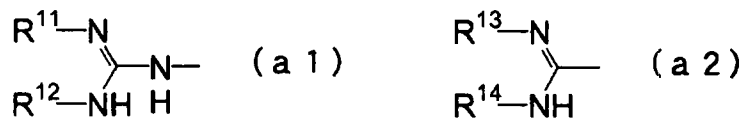
【0059】 上述「脲基」例如可列舉 $-NR^{15}CONR^{16}R^{17}$ （此處， R^{15} 、 R^{16} 及 R^{17} 分別獨立地表示氫原子、碳數 1~20 的烷基、碳數 6 以上的芳基或碳數 7 以上的芳烷基）作為較佳例，更佳為 $-NR^{15}CONHR^{17}$ （此處， R^{15} 及 R^{17} 分別獨立地表示氫原子、碳數 1~10 的烷基、碳數 6 以上的芳基或碳數 7 以上的芳烷基），尤佳為 $-NHCONHR^{17}$ （此處， R^{17} 表示氫原子、碳數 1~10 的烷基、碳數 6 以上的芳基或碳數 7 以上的芳烷基）。

【0060】 上述「胺基甲酸酯基」例如可列舉-NHCOOR¹⁸、-NR¹⁹COOR²⁰、-OCONHR²¹、-OCONR²²R²³（此處，R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²及R²³分別獨立地表示碳數1～20的烷基、碳數6以上的芳基、碳數7以上的芳烷基）等作為較佳例，更佳為-NHCOOR¹⁸、-OCONHR²¹（此處，R¹⁸及R²¹分別獨立地表示碳數1～20的烷基、碳數6以上的芳基或碳數7以上的芳烷基）等，尤佳為-NHCOOR¹⁸、-OCONHR²¹（此處，R¹⁸及R²¹分別獨立地表示碳數1～10的烷基、碳數6以上的芳基或碳數7以上的芳烷基）等。

【0061】 上述「具有配位性氧原子的基團」例如可列舉乙醯丙酮基、冠醚等。

【0062】 另外，上述「具有鹼性氮原子的基團」例如可列舉胺基（-NH₂）、取代亞胺基（-NHR⁸、-NR⁹R¹⁰，此處，R⁸、R⁹及R¹⁰分別獨立地表示碳數1～20的烷基、碳數6以上的芳基或碳數7以上的芳烷基）、下述式（a1）所表示的胍基、下述式（a2）所表示的脒基等作為較佳例。

【0063】 [化 6]



【0064】 式（a1）中，R¹¹及R¹²分別獨立地表示碳數1～20的烷基、碳數6以上的芳基或碳數7以上的芳烷基。

式 (a2) 中， R^{13} 及 R^{14} 分別獨立地表示碳數 1~20 的烷基、碳數 6 以上的芳基或碳數 7 以上的芳烷基。

【0065】 該些基團中，更佳為胺基 ($-NH_2$)、取代亞胺基 ($-NHR^8$ 、 $-NR^9R^{10}$ ，此處， R^8 、 R^9 及 R^{10} 分別獨立地表示碳數 1~10 的烷基、苯基或苄基)、式 (a1) 所表示的胍基[式 (a1) 中， R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地表示碳數 1~10 的烷基、苯基或苄基]、式 (a2) 所表示的脒基[式 (a2) 中， R^{13} 及 R^{14} 分別獨立地表示碳數 1~10 的烷基、苯基或苄基]等。

尤其可較佳地使用：胺基 ($-NH_2$)、取代亞胺基 ($-NHR^8$ 、 $-NR^9R^{10}$ ，此處， R^8 、 R^9 及 R^{10} 分別獨立地表示碳數 1~5 的烷基、苯基或苄基)、式 (a1) 所表示的胍基[式 (a1) 中， R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地表示碳數 1~5 的烷基、苯基或苄基]、式 (a2) 所表示的脒基[式 (a2) 中， R^{13} 及 R^{14} 分別獨立地表示碳數 1~5 的烷基、苯基或苄基]等。

上述「烷氧基羰基」中的烷基部分較佳為碳數 1~20 的烷基，例如可列舉甲基、乙基等。

上述「烷基胺基羰基」中的烷基部分較佳為碳數 1~20 的烷基，例如可列舉甲基、乙基、丙基等。

上述「羧酸鹽基」可列舉包含羧酸的銨鹽的基團等。

關於上述「磺醯胺基」，鍵結於氮原子上的氫原子亦可經烷基（甲基等）、醯基（乙醯基、三氟乙醯基等）等所取代。

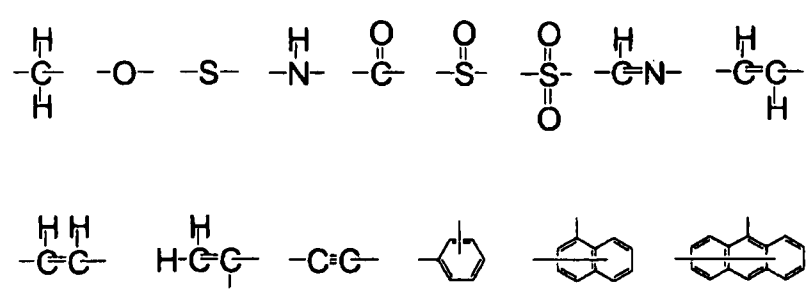
【0066】 上述「雜環結構」例如可列舉以下結構作為較佳例：噻

吩，呋喃，二苯并呋喃，吡咯，吡咯啉，吡咯啉，二氧雜環戊烷（dioxolane），吡唑，吡唑啉，吡唑啉，咪唑，噁唑，噻唑，噁二唑，三唑，噻二唑，吡喃，吡啉，吡啉，二噁烷，嗎啉，噻嗪，嘧啶，嘧啶，三嗪，三噻烷，異吲哚啉，異吲哚啉酮（isoindolinone），苯并咪唑酮，苯并噻唑，琥珀醯亞胺、鄰苯二甲醯亞胺、萘二甲醯亞胺等醯亞胺基，乙內醯脲（hydantoin），吲哚，喹啉，呋唑、呋啉、呋啉酮、噻吩；更佳為吡咯啉、吡咯啉、吡唑、吡唑啉、吡唑啉、咪唑、三唑、吡啉、吡啉、嗎啉、噻嗪、嘧啶、嘧啶、三嗪、異吲哚啉、異吲哚啉酮、苯并咪唑酮、苯并噻唑、乙內醯脲、呋唑、呋啉、呋啉酮、噻吩。

上述「醯亞胺基」可列舉琥珀醯亞胺、鄰苯二甲醯亞胺、萘二甲醯亞胺等。

【0067】再者，上述「雜環結構」亦可更具有取代基，該取代基例如可列舉：甲基、乙基等碳數 1~20 的烷基，苯基、萘基等碳數 6~16 的芳基，羥基，胺基，羧基，磺醯胺基，N-磺醯胺基，乙醯氧基等碳數 1~6 的醯氧基，甲氧基、乙氧基等碳數 1~20 的烷氧基，氯、溴等鹵素原子，甲氧基羰基、乙氧基羰基、環己氧基羰基等碳數 2~7 的烷氧基羰基，氰基，碳酸第三丁酯等碳酸酯基等。此處，該些取代基亦可介隔下述結構單元或該結構單元組合而構成的連結基而與雜環鍵結。

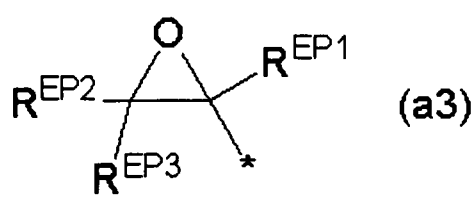
【0068】 [化 7]



【0069】 上述「烷氧基矽烷基」為單烷氧基矽烷基、二烷氧基矽烷基、三烷氧基矽烷基的任一種，較佳為三烷氧基矽烷基，例如可列舉三甲氧基矽烷基、三乙氧基矽烷基等。

上述「環氧基」可列舉經取代或未經取代的氧雜環丙烷（oxirane）基（環氧乙烷基）。環氧基例如可由下述通式（a3）來表示。

【0070】 [化 8]



【0071】 上述通式（a3）中， $\text{R}^{\text{EP1}} \sim \text{R}^{\text{EP3}}$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、烷基或環烷基。另外， R^{EP1} 與 R^{EP2} 、 R^{EP2} 與 R^{EP3} 亦可相互鍵結而形成環結構。*表示連結鍵。

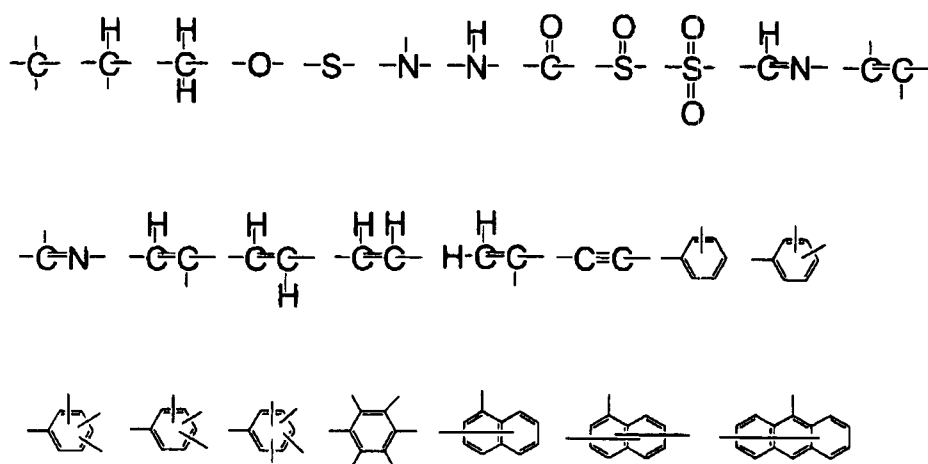
【0072】 與吸附部位鍵結的連結基較佳為單鍵或由 1 個～100 個碳原子、0 個～10 個氮原子、0 個～50 個氧原子、1 個～200 個氫原子及 0 個～20 個硫原子所形成的連結基，該有機連結基可未經



取代亦可更具有取代基。

該連結基的具體例可列舉下述結構單元或該結構單元組合而構成的基團。

【0073】 [化 9]



【0074】 於連結基具有進一步的取代基的情形時，該取代基例如可列舉：甲基、乙基等碳數 1~20 的烷基，苯基、萘基等碳數 6~16 的芳基，羥基，胺基，羧基，磺醯胺基，N-磺醯胺基，乙醯氧基等碳數 1~6 的醯氧基，甲氧基、乙氧基等碳數 1~6 的烷氧基，氯、溴等鹵素原子，甲氧基羰基、乙氧基羰基、環己氧基羰基等碳數 2~7 的烷氧基羰基，氰基，碳酸第三丁酯等碳酸酯基等。

【0075】 上述中，A¹ 較佳為具有至少一種選自由酸性基、脲基、胺基甲酸酯基、磺醯胺基、醯亞胺基及具有配位性氧原子的基團所組成的組群中的基團的一價取代基。

尤其就使與金屬氧化物粒子 (A) 的相互作用良好、提高折射

率、且降低組成物的黏度的觀點而言， A^1 較佳為具有至少一種 pK_a 為 5 以上的官能基的一價取代基，更佳為具有至少一種 pK_a 為 5～14 的官能基的一價取代基。

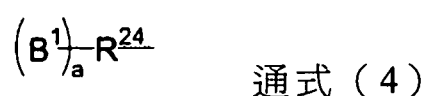
此處所謂「 pK_a 」，是指「化學便覽（II）」（修訂 4 版，1993 年，日本化學會編，丸善股份有限公司）中記載的定義。

上述 pK_a 為 5 以上的官能基可列舉：脲基、胺基甲酸酯基、磺醯胺基、醯亞胺基或具有配位性氧原子的基團。

具體而言，例如可列舉：脲基（ pK_a 為 12～14 左右）、胺基甲酸酯基（ pK_a 為 11～13 左右）、作為具有配位性氧原子的基團的 $-COCH_2CO-$ （ pK_a 為 8～10 左右）、磺醯胺基（ pK_a 為 9～11 左右）等。

【0076】 A^1 較佳為以下述通式（4）所表示的一價取代基表示。

【0077】 [化 10]



【0078】 通式（4）中， B^1 表示吸附部位， R^{24} 表示單鍵或（ $a+1$ ）價的連結基。 a 表示 1～10 的整數，於通式（4）中存在 a 個的 B^1 可相同亦可不同。

【0079】 B^1 所表示的吸附部位可列舉與構成上述通式（1）的 A^1 的吸附部位相同者，較佳例亦相同。

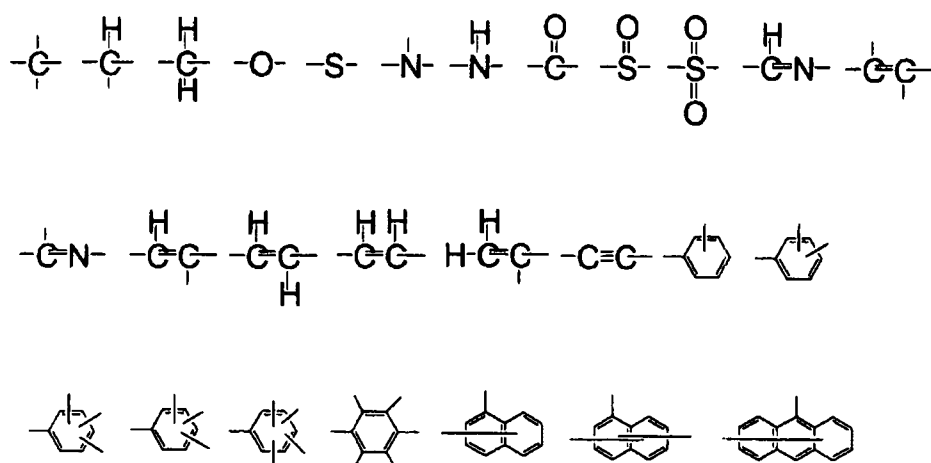
其中，較佳為酸性基、脲基、胺基甲酸酯基、磺醯胺基、醯亞胺基或具有配位性氧原子的基團，就更佳為 pK_a 為 5~14 的官能基的觀點而言，更佳為脲基、胺基甲酸酯基、磺醯胺基、醯亞胺基或具有配位性氧原子的基團。

【0080】 R^{24} 表示單鍵或 $(a+1)$ 價的連結基， a 表示 1~10。較佳為 a 為 1~7，更佳為 a 為 1~5，尤佳為 a 為 1~3。

$(a+1)$ 價的連結基包含由 1 個~100 個碳原子、0 個~10 個氮原子、0 個~50 個氧原子、1 個~200 個氫原子及 0 個~20 個硫原子所形成的基團，可未經取代亦可更具有取代基。

【0081】 $(a+1)$ 價的連結基可列舉下述結構單元或該結構單元組合而構成的基團（亦可形成環結構）作為具體例。

【0082】 [化 11]



【0083】 R^{24} 較佳為單鍵或由 1 個~50 個碳原子、0 個~8 個氮原子、0 個~25 個氧原子、1 個~100 個氫原子及 0 個~10 個硫原子

所形成的($a+1$)價的連結基，更佳為單鍵或由 1 個～30 個碳原子、0 個～6 個氮原子、0 個～15 個氧原子、1 個～50 個氫原子及 0 個～7 個硫原子所形成的($a+1$)價的連結基，尤佳為單鍵或由 1 個～10 個碳原子、0 個～5 個氮原子、0 個～10 個氧原子、1 個～30 個氫原子及 0 個～5 個硫原子所形成的($a+1$)價的連結基。

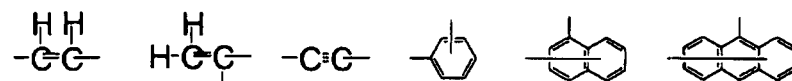
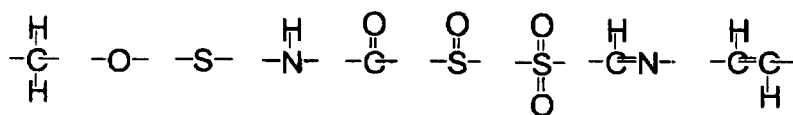
【0084】 上述中，於($a+1$)價的連結基具有取代基的情形時，該取代基例如可列舉：甲基、乙基等碳數 1～20 的烷基，苯基、萘基等碳數 6～16 的芳基，羥基，胺基，羧基，磺醯胺基，N-磺醯胺基，乙醯氧基等碳數 1～6 的醯氧基，甲氧基、乙氧基等碳數 1～6 的烷氧基，氯、溴等鹵素原子，甲氧基羰基、乙氧基羰基、環己氧基羰基等碳數 2～7 的烷氧基羰基，氰基，碳酸第三丁酯等碳酸酯基等。

【0085】 通式(1)中， R^2 表示單鍵或二價連結基。 n 個 R^2 可相同亦可不同。

二價連結基包含由 1 個～100 個碳原子、0 個～10 個氮原子、0 個～50 個氧原子、1 個～200 個氫原子及 0 個～20 個硫原子所形成的基團，可未經取代亦可更具有取代基。

【0086】 上述二價連結基可列舉下述結構單元或該結構單元組合而構成的基團作為具體例。

【0087】 [化 12]



【0088】 R^2 較佳為單鍵或由 1 個～50 個碳原子、0 個～8 個氮原子、0 個～25 個氧原子、1 個～100 個氫原子及 0 個～10 個硫原子所形成的二價連結基，更佳為單鍵或由 1 個～30 個碳原子、0 個～6 個氮原子、0 個～15 個氧原子、1 個～50 個氫原子及 0 個～7 個硫原子所形成的二價連結基，尤佳為單鍵或由 1 個～10 個碳原子、0 個～5 個氮原子、0 個～10 個氧原子、1 個～30 個氫原子及 0 個～5 個硫原子所形成的二價連結基。

【0089】 上述中，於二價連結基具有取代基的情形時，該取代基例如可列舉：甲基、乙基等碳數 1～20 的烷基，苯基、萘基等碳數 6～16 的芳基，羥基，胺基，羧基，磺醯胺基，N-磺醯胺基，乙醯氧基等碳數 1～6 的醯氧基，甲氧基、乙氧基等碳數 1～6 的烷氧基，氯、溴等鹵素原子，甲氧基羰基、乙氧基羰基、環己氧基羰基等碳數 2～7 的烷氧基羰基，氰基，碳酸第三丁酯等碳酸酯基等。

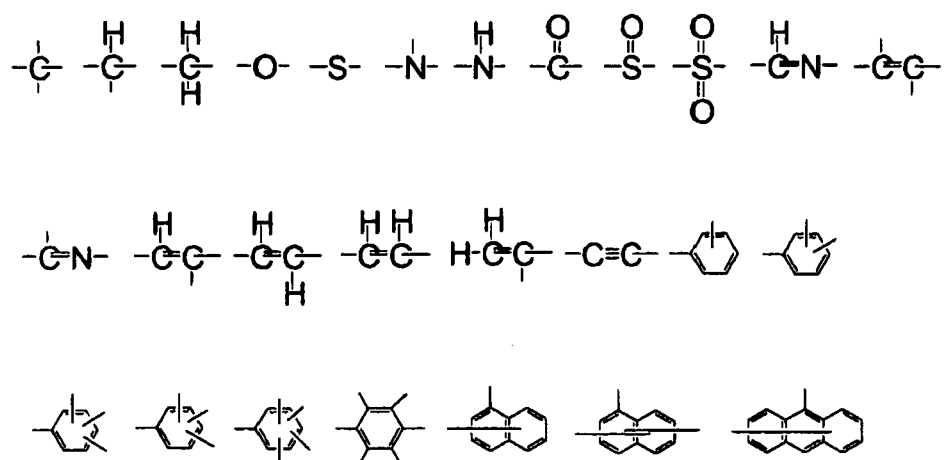
【0090】 通式 (1) 中， R^1 表示 (m+n) 價的連結基。m+n 滿足 3～10。

R^1 所表示的 (m+n) 價的連結基包含由 1 個～100 個碳原子、

0 個～10 個氮原子、0 個～50 個氧原子、1 個～200 個氫原子及 0 個～20 個硫原子所形成的基團，可未經取代亦可更具有取代基。

【0091】 (m+n) 價的連結基可列舉下述結構單元或該結構單元組合而構成的基團（亦可形成環結構）作為具體例。

【0092】 [化 13]



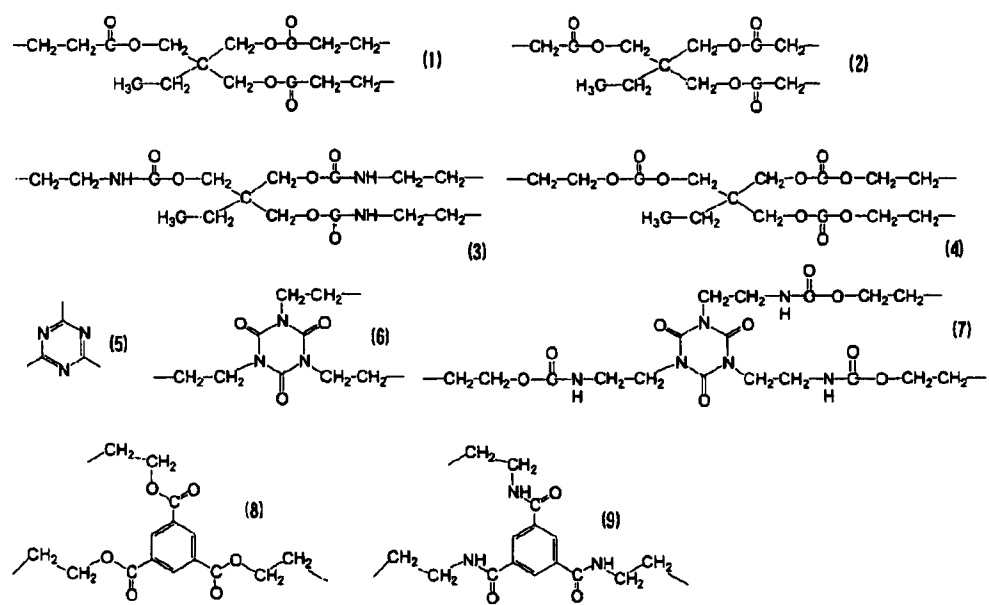
【0093】 (m+n) 價的連結基較佳為由 1 個～60 個碳原子、0 個～10 個氮原子、0 個～40 個氧原子、1 個～120 個氫原子及 0 個～10 個硫原子所形成的基團，更佳為由 1 個～50 個碳原子、0 個～10 個氮原子、0 個～30 個氧原子、1 個～100 個氫原子及 0 個～7 個硫原子所形成的基團，尤佳為由 1 個～40 個碳原子、0 個～8 個氮原子、0 個～20 個氧原子、1 個～80 個氫原子及 0 個～5 個硫原子所形成的基團。

【0094】 上述中，於 (m+n) 價的連結基具有取代基的情形時，該取代基例如可列舉：甲基、乙基等碳數 1～20 的烷基，苯基、

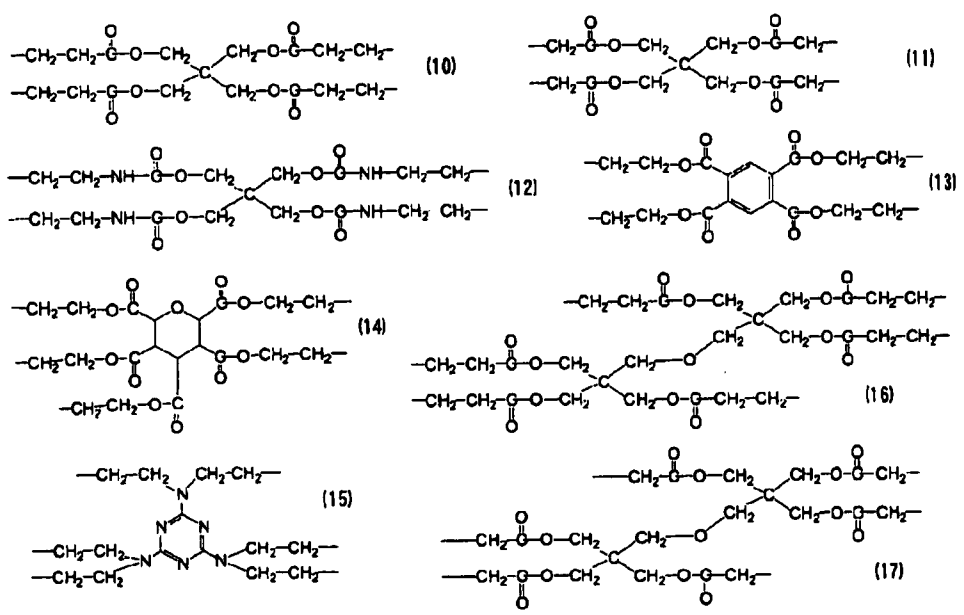
萘基等碳數 6~16 的芳基，羥基，胺基，羧基，磺醯胺基，N-磺醯胺基，乙醯氧基等碳數 1~6 的醯氧基，甲氧基、乙氧基等碳數 1~6 的烷氧基，氯、溴等鹵素原子，甲氧基羰基、乙氧基羰基、環己氧基羰基等碳數 2~7 的烷氧基羰基，氰基，碳酸第三丁酯等碳酸酯基等。

【0095】 將 R¹ 所表示的 (m+n) 價的連結基的具體例[具體例 (1) ~ 具體例 (17)] 示於以下。然而本發明中不限制於該些具體例。

【0096】 [化 14]



【0097】 [化 15]



另外，通式（1）中， n 表示 1~9。 n 較佳爲 2~8，更佳爲 2~7，尤佳爲 3~6。

【0101】 通式（1）中， P^1 表示聚合物鏈，可自公知的聚合物等中根據目的等而選擇。 m 個 P^1 可相同亦可不同。

聚合物中，構成聚合物鏈時，較佳爲選自由乙烯系單體的聚合物或共聚物、酯系聚合物、醚系聚合物、胺基甲酸酯系聚合物、醯胺系聚合物、環氧系聚合物、矽酮系聚合物及該等的改質物或共聚物[例如包含聚醚/聚胺基甲酸酯共聚物、聚醚/乙烯系單體的聚合物的共聚物等（可爲無規共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物的任一種）]所組成的組群中的至少一種，更佳爲選自由乙烯系單體的聚合物或共聚物、酯系聚合物、醚系聚合物、胺基甲酸酯系聚合物及該等的改質物或共聚物所組成的組群中的至少一種，尤佳爲乙烯系單體的聚合物或共聚物。

【0102】 聚合物鏈 P^1 較佳爲含有至少一種重複單元。

就發揮立體排斥力而提高分散性、達成高折射率且低黏度的觀點而言，聚合物鏈 P^1 中的至少一種重複單元的重複單元數 k 較佳爲 3 以上，更佳爲 5 以上。

另外，就抑制高分子分散劑（B）的膨大而達成低黏度、進而使金屬氧化物粒子（A）緊密地存在於硬化膜（透明膜）中、達成高折射率的觀點而言，至少一種重複單元的重複單元數 k 較佳爲 50 以下，更佳爲 40 以下，進而佳爲 30 以下。

【0103】 再者，構成聚合物鏈的聚合物較佳爲可溶於有機溶劑

中。若與有機溶劑的親和性低，則有時與分散介質的親和性變弱，無法確保對於分散穩定化而言充分的吸附層。

上述乙烯系單體並無特別限制，例如較佳為(甲基)丙烯酸酯類、丁烯酸酯類、乙烯酯類、具有酸性基的乙烯系單體、馬來酸二酯類、富馬酸二酯類、衣康酸二酯類、(甲基)丙烯醯胺類、苯乙烯類、乙烯醚類、乙烯酮類、烯烴類、馬來醯亞胺類、(甲基)丙烯腈等，更佳為(甲基)丙烯酸酯類、丁烯酸酯類、乙烯基酯類、具有酸性基的乙烯系單體，進而佳為(甲基)丙烯酸酯類、丁烯酸酯類。

該些乙烯系單體的較佳例可列舉日本專利特開 2007-277514 號公報（對應 US 公報：US2010/233595 A1）的段落 0089～段落 0094、段落 0096 及段落 0097 中記載的乙烯系單體，將該些內容併入至本申請案說明書中。

【0104】 除了上述化合物以外，例如亦可使用具有胺基甲酸酯基、脲基、磺醯胺基、酚基、醯亞胺基等官能基的乙烯系單體。此種具有胺基甲酸酯基或脲基的單體例如可利用異氰酸基與羥基或胺基的加成反應來適當地合成。具體而言，可藉由含異氰酸基的單體與含有一個羥基的化合物或者含有一個一級或二級胺基的化合物的加成反應、或含羥基的單體或者含有一級或二級胺基的單體與單異氰酸酯的加成反應等而適當地合成具有胺基甲酸酯基或脲基的單體。

【0105】 具有酸性基的乙烯系單體的例子可列舉具有羧基的乙烯系單體或具有磺酸基的乙烯系單體。

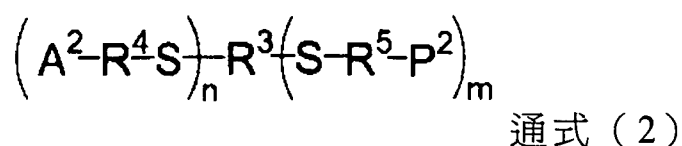
具有羧基的乙烯系單體可列舉：(甲基)丙烯酸、乙烯基苯甲酸、馬來酸、馬來酸單烷基酯、富馬酸、衣康酸、丁烯酸、肉桂酸、丙烯酸二聚物等。另外，亦可利用(甲基)丙烯酸-2-羥乙酯等具有羥基的單體與馬來酸酐或鄰苯二甲酸酐、環己烷二羧酸酐般的環狀酸酐的加成反應物， ω -羧基-聚己內酯單(甲基)丙烯酸酯等。另外，亦可使用作為羧基的前驅物的馬來酸酐、衣康酸酐、檸康酸酐等含酸酐的單體。再者，該些單體中，就共聚合性或成本、溶解性等觀點而言，尤佳為(甲基)丙烯酸。

【0106】 另外，具有磺酸基的乙烯系單體可列舉 2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸等，具有磷酸基的乙烯系單體可列舉磷酸單(2-丙烯醯氧基乙酯)、磷酸單(1-甲基-2-丙烯醯氧基乙酯)等。

【0107】 進而，具有酸性基的乙烯系單體亦可利用含酚性羥基的乙烯系單體或含磺醯胺基的乙烯系單體等。

【0108】 通式(1)所表示的高分子化合物中，較佳為下述通式(2)所表示的高分子化合物。

【0109】 [化 17]



【0110】 通式(2)中， A^2 表示具有至少一種選自由羥基、酸性基、脲基、胺基甲酸酯基、具有配位性氧原子的基團、具有鹼性

氮原子的基團、烷氧基羰基、烷基胺基羰基、鹽亞胺基、羧酸鹽基、磺醯胺基、雜環基、烷氧基矽烷基、環氧基、異氰酸基及羥基所組成的組群中的基團的一價取代基。 n 個 A^2 可相同亦可不同。

再者， A^2 與通式 (1) 中的上述 A^1 為相同含意，較佳態樣亦相同。

【0111】 通式 (2) 中， R^4 及 R^5 分別獨立地表示單鍵或二價連結基。 n 個 R^4 可相同亦可不同。另外， m 個 R^5 可相同亦可不同。

R^4 、 R^5 所表示的二價連結基可使用與作為通式 (1) 的 R^2 所表示的二價連結基所列舉的基團相同的基團，較佳態樣亦相同。

【0112】 通式 (2) 中， R^3 表示 $(m+n)$ 價的連結基。 $m+n$ 滿足 $3 \sim 10$ 。

R^3 所表示的 $(m+n)$ 價的連結基包含由 1 個 ~ 60 個碳原子、0 個 ~ 10 個氮原子、0 個 ~ 50 個氧原子、1 個 ~ 100 個氫原子及 0 個 ~ 20 個硫原子所形成的基團，可未經取代亦可更具有取代基。

R^3 所表示的 $(m+n)$ 價的連結基具體可使用與作為通式 (1) 的 R^1 所表示的 $(m+n)$ 價的連結基所列舉的基團相同的基團，較佳態樣亦相同。

【0113】 通式 (2) 中， m 表示 8 以下的正數。 m 較佳為 $0.5 \sim 5$ ，更佳為 $1 \sim 4$ ，尤佳為 $1 \sim 3$ 。

另外，通式 (2) 中， n 表示 $1 \sim 9$ 。 n 較佳為 $2 \sim 8$ ，更佳為 $2 \sim 7$ ，尤佳為 $3 \sim 6$ 。

【0114】 另外，通式 (2) 中的 P^2 表示聚合物鏈，可自公知的聚

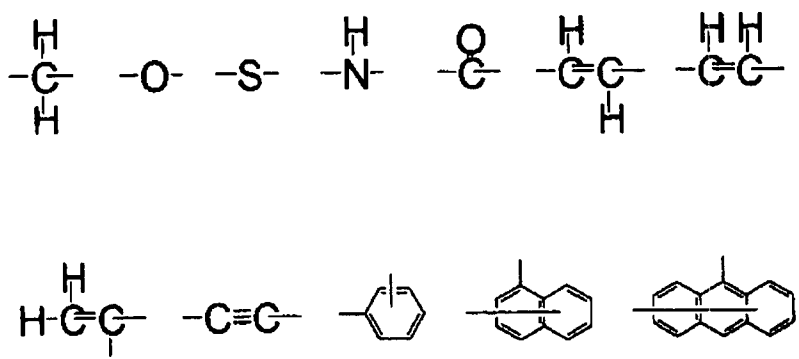
合物等中根據目的等而選擇。m 個 P² 可相同亦可不同。關於聚合物的較佳態樣，與通式（1）中的 P¹ 相同。

【0115】 通式（2）所表示的高分子化合物中，最佳為全部滿足以下所示的 R³、R⁴、R⁵、P²、m 及 n。

R³：上述具體例（1）、具體例（2）、具體例（10）、具體例（11）、具體例（16）或具體例（17）

R⁴：單鍵或者下述結構單元或該結構單元組合而構成的由「1 個～10 個碳原子、0 個～5 個氮原子、0 個～10 個氧原子、1 個～30 個氫原子及 0 個～5 個硫原子」所形成的二價連結基（亦可具有取代基，該取代基例如可列舉：甲基、乙基等碳數 1～20 的烷基，苯基、萘基等碳數 6～16 的芳基，羥基，胺基，羧基，磺醯胺基，N-磺醯胺基，乙醯氧基等碳數 1～6 的醯氧基，甲氧基、乙氧基等碳數 1～6 的烷氧基，氯、溴等鹵素原子，甲氧基羰基、乙氧基羰基、環己氧基羰基等碳數 2～7 的烷氧基羰基，氰基，碳酸第三丁酯等碳酸酯基等）

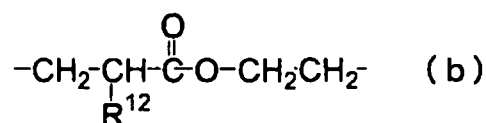
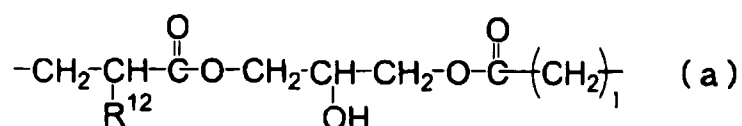
【0116】 [化 18]



【0117】 R^5 ：單鍵、伸乙基、伸丙基、下述基團（a）或下述基團（b）

再者，下述基團中， R^{12} 表示氫原子或甲基， l 表示 1 或 2。

【0118】 [化 19]



【0119】 P^2 ：乙烯系單體的聚合物或共聚物、酯系聚合物、醚系聚合物、胺基甲酸酯系聚合物及該等的改質物

m ：1～3

n ：3～6

【0120】 高分子分散劑（B）的酸值並無特別限制，就黏度或分散性的觀點而言，酸值較佳為 400 mgKOH/g 以下，更佳為 300 mgKOH/g 以下，尤佳為 250 mgKOH/g 以下。

再者，酸值的下限值並無特別限制，就金屬氧化物粒子的分散穩定性的觀點而言，較佳為 5 mgKOH/g 以上，更佳為 10 mgKOH/g 以上。

【0121】 此處，高分子分散劑的酸值為高分子化合物的固體成分酸值。

本發明中，高分子分散劑的酸值例如可根據高分子分散劑中的酸性基的平均含量來算出。高分子分散劑的酸值可藉由適當調整高分子分散劑中的酸基的量、及後述 pK_a 為 5~14 的官能基的量來調整。例如於高分子分散劑的合成時，藉由適當調整成為原料的具有酸性基及碳-碳雙鍵的化合物的添加量、具有 pK_a 為 5~14 的官能基及碳-碳雙鍵的化合物的添加量、具有酸性基的乙烯系單體的添加量，可合成具有所需酸值的高分子分散劑。

【0122】 （通式（1）或通式（2）所表示的高分子化合物的合成方法）

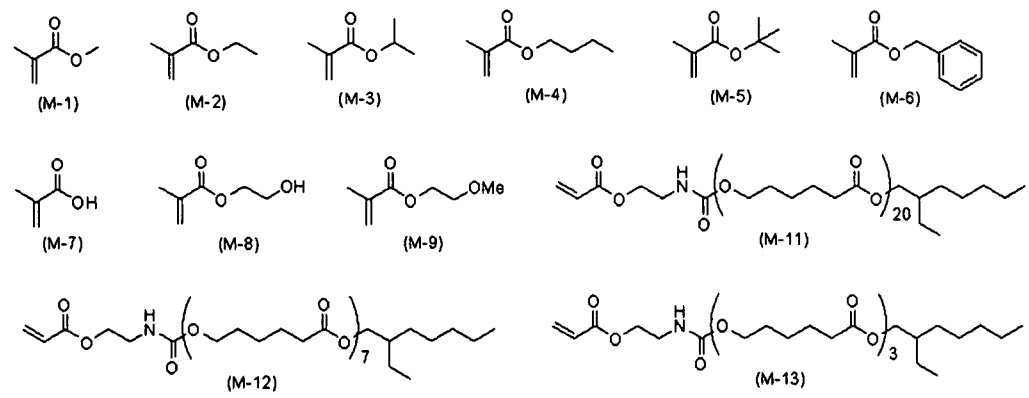
通式（1）或通式（2）所表示的高分子化合物並無特別限制，可依照日本專利特開 2007-277514 號公報的段落 0114～段落 0140 及段落 0266～段落 0348 中記載的合成方法來合成。

尤佳為藉由在具有多個吸附部位的硫醇化合物的存在下使乙烯系單體進行自由基聚合的方法來合成通式（1）或通式（2）所表示的高分子化合物。

【0123】 上述乙烯系單體可僅使一種進行聚合，亦可併用兩種以上來進行共聚合。

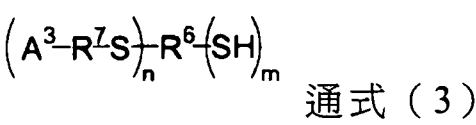
此處，將乙烯系單體的具體例（M-1）～具體例（M-13）示於以下，但本發明不限定於該些具體例。

【0124】 [化 20]



【0125】 通式（1）或通式（2）所表示的高分子化合物的合成方法更具體而言較佳為以下方法：於下述通式（3）所表示的化合物的存在下，使乙烯系單體進行自由基聚合。

【0126】 [化 21]



【0127】 通式（3）中， R^6 、 R^7 、 A^3 、 m 及 n 分別與通式（2）中的 R^3 、 R^4 、 A^2 、 m 及 n 為相同含意，其較佳態樣亦相同。

【0128】 通式（3）所表示的化合物較佳為利用下述方法來合成。

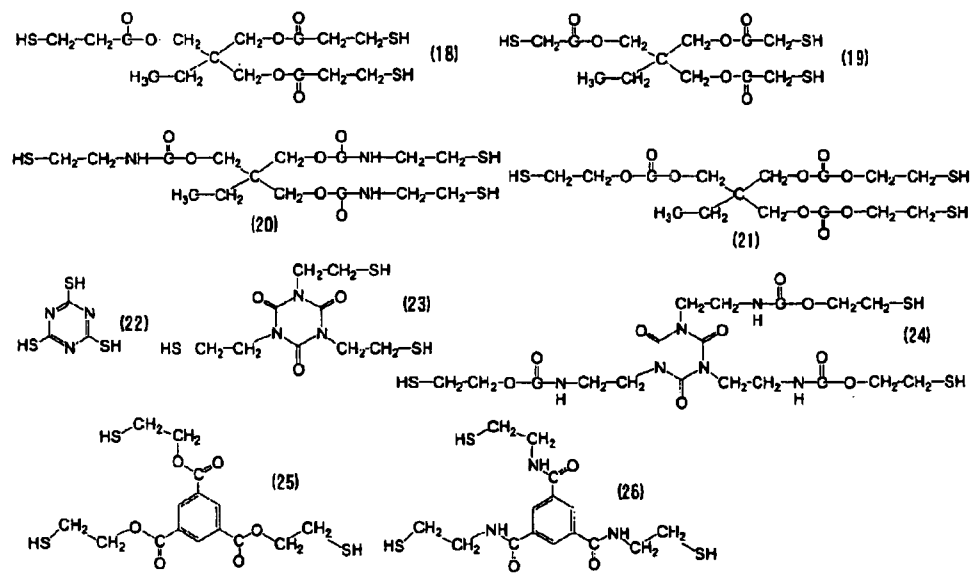
上述方法為使一分子中具有 3 個～10 個巰基的化合物、與具有吸附部位且具有可與巰基反應的碳-碳雙鍵的化合物進行加成反應的方法。

【0129】 加成反應尤佳為自由基加成反應。再者，就與巰基的反應性的方面而言，碳-碳雙鍵更佳為經單取代或二取代的乙烯基。

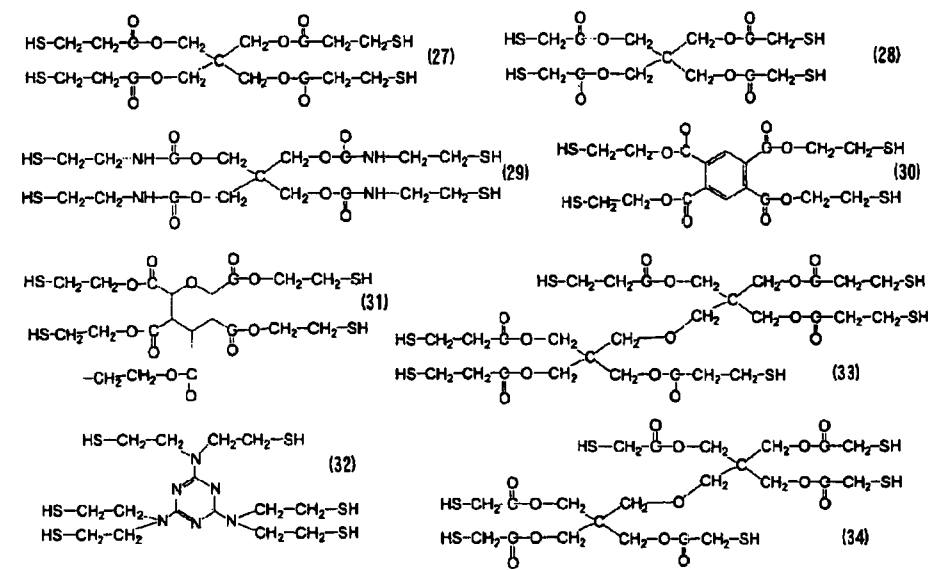
【0130】 一分子中具有 3 個～10 個巰基的化合物的具體例[具體

例（18）～具體例（34）]可列舉以下化合物。

【0131】 [化 22]



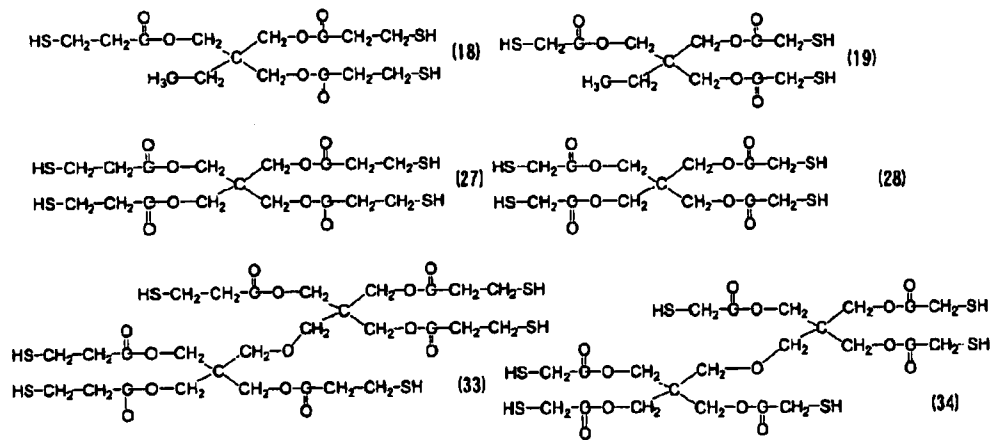
【0132】 [化 23]



【0133】 上述中，就原料的獲取性、合成的容易程度、於各種溶

劑中的溶解性的觀點而言，尤佳的化合物為以下化合物。

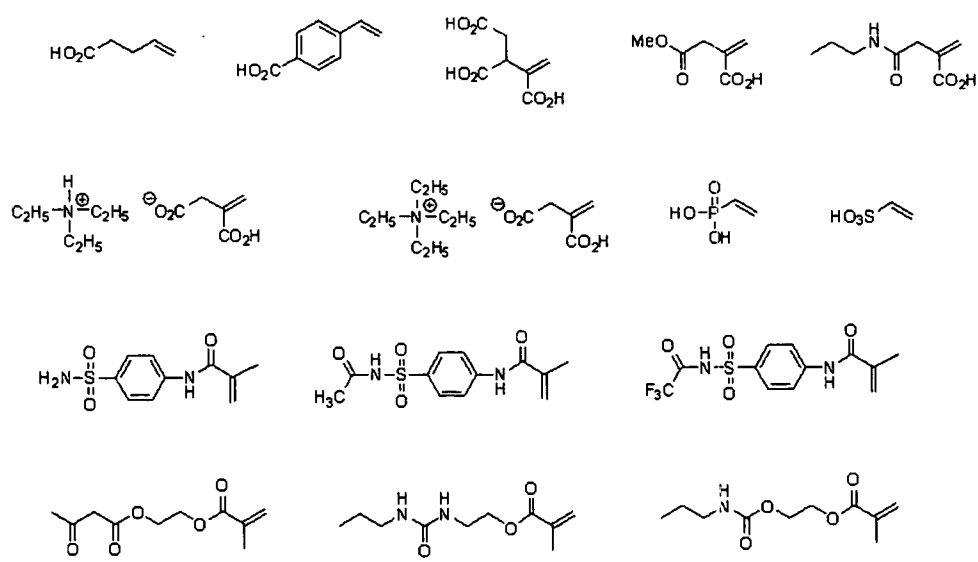
【0134】 [化 24]



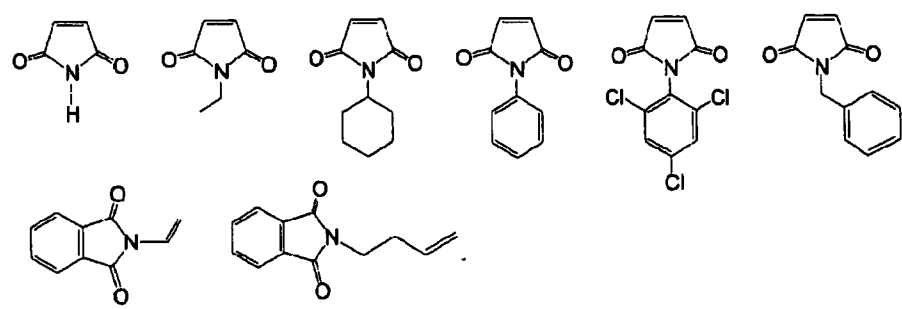
【0135】 上述化合物可獲取作為市售品的（例如（33）為二季戊四醇六(3-巰基丙酸酯)：堺化學工業（股）製造）等。

【0136】 具有吸附部位且具有碳-碳雙鍵的化合物（具體而言，具有至少一種選自由烴基、酸性基、脲基、胺基甲酸酯基、具有配位性氧原子的基團、具有鹼性氮原子的基團、烷氧基羰基、烷基胺基羰基、羧酸鹽基、磺醯胺基、雜環基、烷氧基矽烷基、環氧基、異氰酸基及羥基所組成的組群中的基團且具有碳-碳雙鍵的化合物）並無特別限制，可列舉如下化合物。

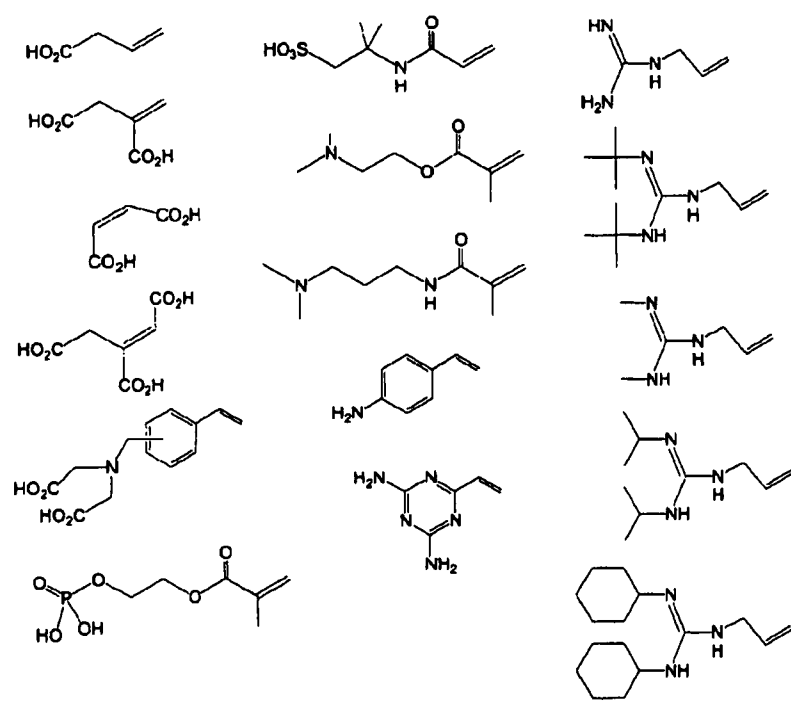
【0137】 [化 25]



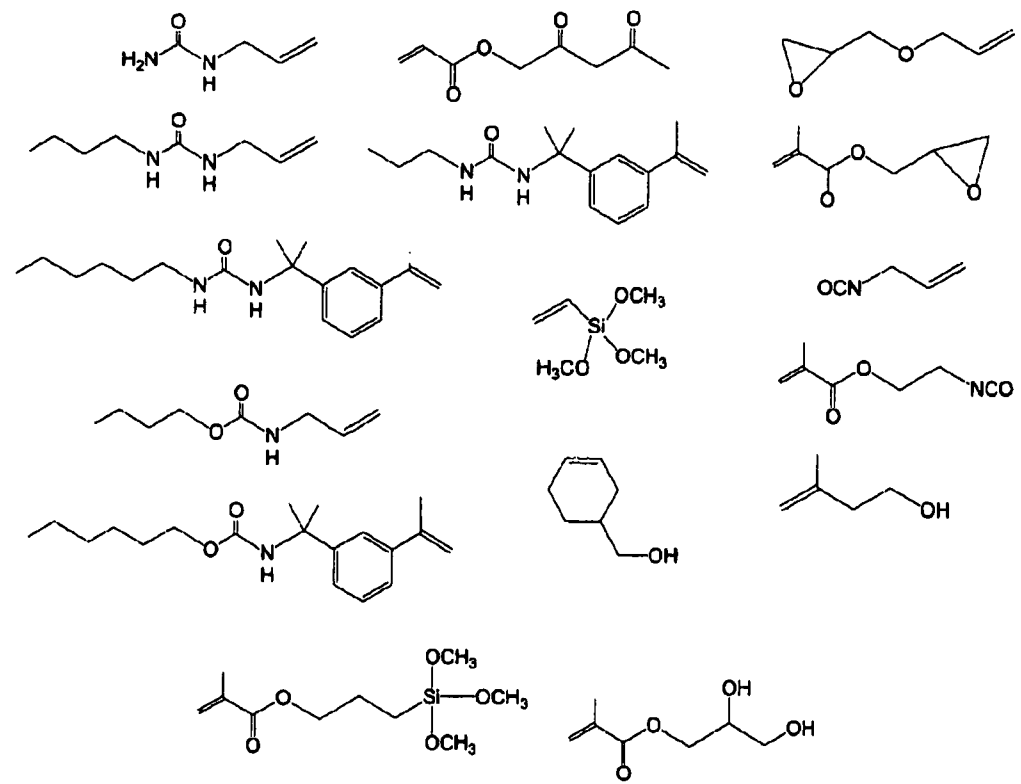
【0138】 [化 26]



【0139】 [化 27]



【0140】 [化 28]



【0141】 「一分子中具有 3 個～10 個巯基的化合物」與「具有吸



附部位且具有碳-碳雙鍵的化合物」的自由基加成反應產物例如是利用以下方法而獲得：將上述「一分子中具有 3 個～10 個巰基的化合物」及「具有吸附部位且具有碳-碳雙鍵的化合物」溶解於適當的溶劑中，於其中添加自由基產生劑，於約 50℃～100℃ 下進行加成的方法（硫醇-烯反應法）。

【0142】 硫醇-烯反應法中所用的適當的溶劑的例子可根據所使用的「一分子中具有 3 個～10 個巰基的化合物」、「具有吸附部位且具有碳-碳雙鍵的化合物」及「所生成的自由基加成反應產物」的溶解性來任意地選擇。

例如可列舉：甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙基己醇、1-甲氧基-2-丙基乙酸酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、甲氧基丙基乙酸酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯、乙腈、四氫呋喃、二甲基甲醯胺、氯仿、甲苯。該些溶劑亦可混合使用兩種以上。

【0143】 另外，自由基產生劑可利用：如 2,2'-偶氮雙(異丁腈) (AIBN)、2,2'-偶氮雙-(2,4'-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯[V-601，和光純藥工業（股）製造]般的偶氮化合物，如過氧化苯甲醯般的過氧化物，及如過硫酸鉀、過硫酸銨般的過硫酸鹽等。

【0144】 高分子化合物較佳為藉由以下方式而獲得者：使用該些乙烯系單體及通式（3）所表示的化合物，利用公知的方法依照常法來進行聚合。再者，本發明中的通式（3）所表示的化合物作為鏈轉移劑而發揮功能，以下有時簡稱為「鏈轉移劑」。

例如，高分子化合物是利用以下方法而獲得：將該些乙烯系單體及鏈轉移劑溶解於適當的溶劑中，於其中添加自由基聚合起始劑，於約 $50^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 下於溶液中進行聚合的方法（溶液聚合法）。

【0145】 溶液聚合法中所用的適當的溶劑的例子可根據所使用的單體及所生成的共聚物的溶解性而任意地選擇。例如可列舉：甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙基己醇、1-甲氧基-2-丙基乙酸酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、甲氧基丙基乙酸酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯、乙腈、四氫呋喃、二甲基甲醯胺、氯仿、甲苯。該些溶劑亦可混合使用兩種以上。

【0146】 另外，自由基聚合起始劑可利用：如 2,2'-偶氮雙(異丁腈) (AIBN)、2,2'-偶氮雙-(2,4'-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯[V-601，和光純藥工業（股）製造]般的偶氮化合物，如過氧化苯甲醯般的過氧化物，及如過硫酸鉀、過硫酸銨般的過硫酸鹽等。

【0147】 硬化膜中的高分子分散劑的含量並無特別限制，就分散性、高折射率及塗佈面狀的觀點而言，相對於硬化膜總質量，較佳為 5 質量%~40 質量%的範圍，更佳為 10 質量%~35 質量%的範圍，進而佳為 12 質量%~30 質量%的範圍。

再者，相對於組成物的總固體成分，硬化膜形成用組成物中的高分子分散劑的含量較佳為上述範圍。

【0148】 ((C) 聚合性化合物)

就硬化膜的耐溶劑性的觀點而言，較佳為於硬化膜形成用組成物中含有聚合性化合物。其中，較佳為使用「分子內具有 2 個以上的環氧基或氧雜環丁基的化合物」作為聚合性化合物。

作為聚合性化合物的分子內具有 2 個以上的環氧基的化合物的具體例可列舉：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、脂肪族環氧樹脂等。

【0149】 該些化合物可作為市售品而獲取。例如，雙酚 A 型環氧樹脂為 JER-827、JER-828、JER-834、JER-1001、JER-1002、JER-1003、JER-1055、JER-1007、JER-1009、JER-1010（以上為三菱化學（股）製造），艾比克隆（EPICLON）860、艾比克隆（EPICLON）1050、艾比克隆（EPICLON）1051、艾比克隆（EPICLON）1055（以上為迪愛生（DIC）（股）製造）等；雙酚 F 型環氧樹脂為 JER-806、JER-807、JER-4004、JER-4005、JER-4007、JER-4010（以上為三菱化學（股）製造），艾比克隆（EPICLON）830、艾比克隆（EPICLON）835（以上為迪愛生（DIC）（股）製造），LCE-21、RE-602S（以上為日本化藥（股）製造）等；苯酚酚醛清漆型環氧樹脂為 JER-152、JER-154、JER-157S70、JER-157S65（以上為三菱化學（股）製造），艾比克隆（EPICLON）N-740、艾比克隆（EPICLON）N-770、艾比克隆（EPICLON）N-775（以上為迪愛生（DIC）（股）製造）等；甲酚酚醛清漆型環氧樹脂為艾比克隆（EPICLON）N-660、艾比克隆（EPICLON）N-665、

艾比克隆 (EPICLON) N-670、艾比克隆 (EPICLON) N-673、艾比克隆 (EPICLON) N-680、艾比克隆 (EPICLON) N-690、艾比克隆 (EPICLON) N-695 (以上為迪愛生 (DIC) (股) 製造), EOCN-1020 (以上為日本化藥 (股) 製造) 等; 脂肪族環氧樹脂為艾迪科樹脂 (ADEKA RESIN) EP-4080S、艾迪科樹脂 (ADEKA RESIN) EP-4085S、艾迪科樹脂 (ADEKA RESIN) EP-4088S (以上為艾迪科 (ADEKA) (股) 製造), 賽羅西德 (Celloxide) 2021P、賽羅西德 (Celloxide) 2081、賽羅西德 (Celloxide) 2083、賽羅西德 (Celloxide) 2085、EHPE-3150、艾波利得 (EPOLEAD) PB 3600、艾波利得 (EPOLEAD) PB 4700 (以上為大賽璐 (Daicel) 化學工業 (股) 製造), 丹納考爾 (Denacol) EX-211L、丹納考爾 (Denacol) EX-212L、丹納考爾 (Denacol) EX-214L、丹納考爾 (Denacol) EX-216L、丹納考爾 (Denacol) EX-321L、丹納考爾 (Denacol) EX-850L (以上為長瀨化成 (Nagase Chemtex) (股) 製造) 等。除此以外, 亦可列舉: 艾迪科樹脂 (ADEKA RESIN) EP-4000S、艾迪科樹脂 (ADEKA RESIN) EP-4003S、艾迪科樹脂 (ADEKA RESIN) EP-4010S、艾迪科樹脂 (ADEKA RESIN) EP-4011S (以上為艾迪科 (ADEKA) (股) 製造), NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502 (以上為艾迪科 (ADEKA) (股) 製造), JER-1031S (三菱化學 (股) 製造) 等。

該些化合物可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0150】 分子內具有 2 個以上的氧雜環丁基的化合物的具體例可使用：阿隆氧雜環丁烷（Aron Oxetane）OXT-121、阿隆氧雜環丁烷（Aron Oxetane）OXT-221、阿隆氧雜環丁烷（Aron Oxetane）OX-SQ、阿隆氧雜環丁烷（Aron Oxetane）PNOX（以上為東亞合成（股）製造）。

另外，含有氧雜環丁基的化合物較佳為單獨使用或與含有環氧基的化合物混合使用。

【0151】 另外，亦可使用具有至少一個乙烯性不飽和雙鍵的加成聚合性化合物來作為聚合性化合物，較佳為使用具有至少一個、較佳為 2 個以上的末端乙烯性不飽和鍵的化合物。此種化合物於該技術領域中廣為人知，於本發明中可無特別限定地使用該些化合物。

於使用此種化合物作為聚合性化合物的情形時，硬化膜形成用組成物較佳為更含有後述的聚合起始劑。

此種具有至少一個乙烯性不飽和雙鍵的加成聚合性化合物例如具有以下化學形態：單體，預聚物即二聚物、三聚物及低聚物，或該等的混合物以及該等的共聚物等。單體及其共聚物的例子可列舉不飽和羧酸（例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丁烯酸、異丁烯酸、馬來酸等）或其酯類、醯胺類，較佳為使用不飽和羧酸與脂肪族多元醇化合物的酯、不飽和羧酸與脂肪族多元胺化合物的醯胺類。另外，亦可較佳地使用以下反應物：具有羥基或胺基、巰基等親核性取代基的不飽和羧酸酯類或不飽和羧酸醯胺類

與單官能或多官能異氰酸酯類或環氧類的加成反應物，及與單官能或多官能的羧酸的脫水縮合反應物等。另外，以下反應物亦較佳：具有異氰酸基或環氧基等親電子性取代基的不飽和羧酸酯或不飽和羧酸醯胺類與單官能或多官能的醇類、胺類、硫醇類的加成反應物；進而佳為具有鹵素基或甲苯磺醯氧基等脫離性取代基的不飽和羧酸酯或不飽和羧酸醯胺類與單官能或多官能的醇類、胺類、硫醇類的取代反應物。另外，作為其他例，亦可使用代替上述不飽和羧酸而替換成不飽和膦酸、苯乙烯、乙烯醚等而成的化合物組群。關於該等的具體化合物，可將日本專利特開 2009-288705 號公報的段落編號 0095～段落編號 0108 中記載的化合物亦較佳地用於本發明中。

【0152】 另外，聚合性化合物（以下亦簡稱為「聚合性單體等」、「聚合性單體」）亦較佳為具有至少一個可進行加成聚合的乙烯基、且於常壓下具有 100℃ 以上的沸點的具有乙烯性不飽和基的化合物。其例子可列舉：聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等單官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己二醇(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(丙烯酸醯氧基丙基)醚、異三聚氰酸三(丙烯酸醯氧基乙基)酯、於甘油或三羥甲基乙烷等多官能醇上加成環氧乙烷或環氧丙烷後

加以(甲基)丙烯酸酯化而成者，日本專利特公昭 48-41708 號、日本專利特公昭 50-6034 號、日本專利特開昭 51-37193 號各公報中記載般的(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯類，日本專利特開昭 48-64183 號、日本專利特公昭 49-43191 號、日本專利特公昭 52-30490 號各公報中記載的聚酯丙烯酸酯類，作為環氧聚合物與(甲基)丙烯酸的反應產物的環氧丙烯酸酯類等多官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯及該等的混合物。

亦可列舉多官能(甲基)丙烯酸酯等，上述多官能(甲基)丙烯酸酯是使(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等具有環狀醚基及乙烯性不飽和基的化合物與多官能羧酸反應而獲得。

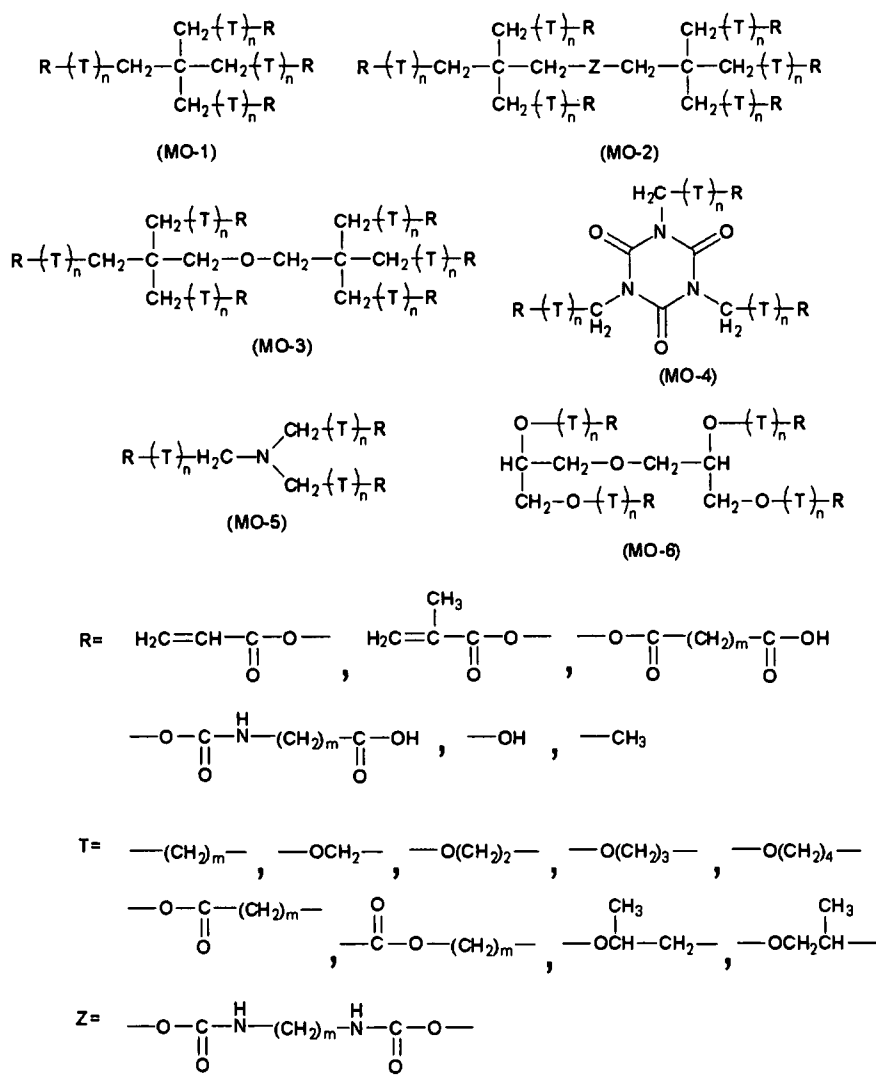
另外，其他較佳的聚合性單體等亦可使用：日本專利特開 2010-160418、日本專利特開 2010-129825、日本專利 4364216 等中記載的具有茚環且具有 2 官能以上的乙烯性聚合性基的化合物，卡多（Cardo）聚合物。

【0153】 另外，於常壓下具有 100℃ 以上的沸點、且具有至少一個可進行加成聚合的乙烯性不飽和基的化合物亦較佳為日本專利特開 2008-292970 號公報的段落編號[0254]～段落編號[0257]中記載的化合物。

【0154】 另外，日本專利特開平 10-62986 號公報中作為通式(1)及通式(2)而與其具體例一併記載、於多官能醇上加成環氧乙烷或環氧丙烷後加以(甲基)丙烯酸酯化而成的化合物亦可用作聚合性單體。

本發明中所用的聚合性單體進而佳為下述通式（MO-1）～通式（MO-6）所表示的聚合性單體。

【0155】 [化 29]



【0156】 （式中，n 分別為 0～14，m 分別為 1～8。於一分子內存在多個的 R、T 及 Z 可分別相同亦可不同。於 T 為氧伸烷基的情形時，碳原子側的末端鍵結於 R。R 中的至少一個為聚合性基）

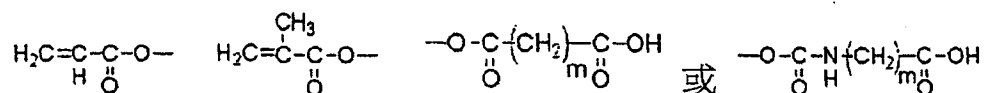
【0157】 n 較佳為 0～5，更佳為 1～3。

m 較佳為 1～5，更佳為 1～3。



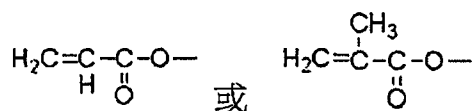
R 較佳爲

【0158】 [化 30]



【0159】 所表示的基團，更佳爲

【0160】 [化 31]



【0161】 所表示的基團。

關於上述通式 (MO-1) ~ 通式 (MO-6) 所表示的自由基聚合性單體的具體例，亦可將日本專利特開 2007-269779 號公報的段落[0248]~段落[0251]中記載的化合物較佳地用於本發明中。

【0162】 其中，聚合性單體等較佳爲二季戊四醇三丙烯酸酯（市售品爲卡亞拉得 (KAYARAD) D-330；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇四丙烯酸酯（市售品爲卡亞拉得 (KAYARAD) D-320；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯（市售品爲卡亞拉得 (KAYARAD) D-310；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯（市售品爲卡亞拉得 (KAYARAD) DPHA；日本化藥股份有限公司製造）、及該些化合

物的(甲基)丙烯醯基介隔乙二醇、丙二醇殘基的結構，或二甘油環氧乙烷（Ethylene Oxide，EO）改質(甲基)丙烯酸酯（市售品為M-460；東亞合成製造）。亦可使用該等的低聚物類型。

例如可列舉 RP-1040（日本化藥股份有限公司製造）等。

【0163】 聚合性單體等亦可為多官能單體，且亦可具有羧基、磺酸基、磷酸基等酸基。因此，乙烯性化合物只要如上述為混合物的情形般具有未反應的羧基，則可直接利用，視需要亦可使非芳香族羧酸酐與上述乙烯性化合物的羥基反應而導入酸性基。於該情形時，所使用的非芳香族羧酸酐的具體例可列舉：四氫鄰苯二甲酸酐、烷基化四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、烷基化六氫鄰苯二甲酸酐、琥珀酸酐、馬來酸酐。

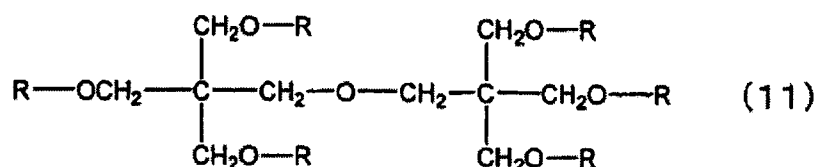
【0164】 本發明中，具有酸性基的單體為脂肪族聚羥基化合物與不飽和羧酸的酯，較佳為使非芳香族羧酸酐與脂肪族聚羥基化合物的未反應的羥基反應而具有酸性基的多官能單體，尤佳為其酯中脂肪族聚羥基化合物為季戊四醇及/或二季戊四醇。市售品例如可列舉東亞合成股份有限公司製造的作為多元酸改質丙烯酸系低聚物的亞羅尼斯（Aronix）系列的 M-305、M-510、M-520 等。

具有酸性基的多官能單體的較佳酸值為 0.1 mgKOH/g～40 mgKOH/g，尤佳為 5 mgKOH/g～30 mgKOH/g。於併用兩種以上的酸性基不同的多官能單體的情形、或併用不具有酸性基的多官能單體的情形時，必須以多官能單體總體的酸值在上述範圍內的方式製備。

【0165】 另外，較佳為含有具有己內酯改質結構的多官能性單體作為聚合性單體等。

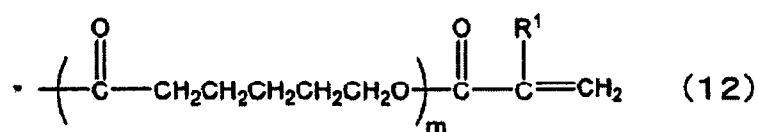
具有己內酯改質結構的多官能性單體只要於其分子內具有己內酯改質結構，則並無特別限定，例如可列舉 ϵ -己內酯改質多官能(甲基)丙烯酸酯，該 ϵ -己內酯改質多官能(甲基)丙烯酸酯是藉由將三羥甲基乙烷、二-三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、二-三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、甘油、二甘油、三羥甲基三聚氰胺等多元醇與(甲基)丙烯酸及 ϵ -己內酯加以酯化而獲得。其中，較佳為下述式(11)所表示的具有己內酯改質結構的多官能性單體。

【0166】 [化 32]



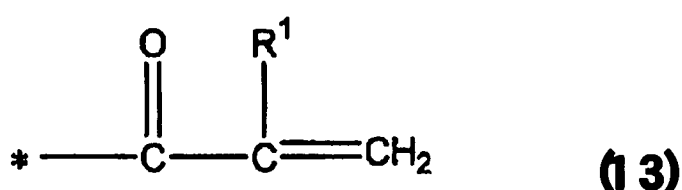
【0167】 (式中，6 個 R 全部為下述式(12)所表示的基團，或 6 個 R 中的 1 個～5 個為下述式(12)所表示的基團，其餘為下述式(13)所表示的基團)

【0168】 [化 33]



【0169】（式中， R^1 表示氫原子或甲基， m 表示 1 或 2 的數，「 $\cdot$ 」表示結合鍵）

【0170】 [化 34]



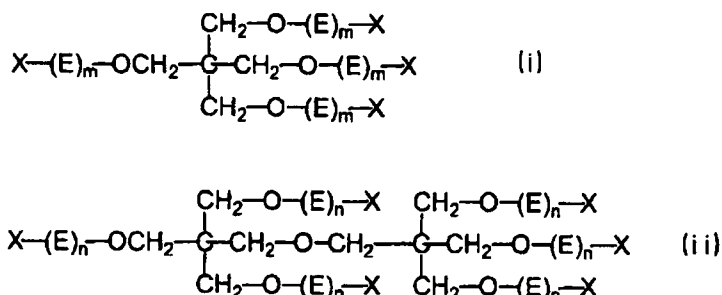
【0171】（式中， R^1 表示氫原子或甲基，「 $\cdot$ 」表示結合鍵）

此種具有己內酯改質結構的多官能性單體例如是作為卡亞拉得（KAYARAD）DPCA 系列由日本化藥（股）而市售，可列舉：DPCA-20（上述式（11）～式（13）中 $m=1$ 、式（12）所表示的基團的個數=2、 R^1 全部為氫原子的化合物）、DPCA-30（上述式（11）～式（13）中 $m=1$ 、式（12）所表示的基團的個數=3、 R^1 全部為氫原子的化合物）、DPCA-60（上述式（11）～式（13）中 $m=1$ 、式（12）所表示的基團的個數=6、 R^1 全部為氫原子的化合物）、DPCA-120（上述式（11）～式（13）中 $m=2$ 、式（12）所表示的基團的個數=6、 R^1 全部為氫原子的化合物）等。

本發明中，具有己內酯改質結構的多官能性單體可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0172】 另外，本發明的聚合性單體等亦較佳為選自下述通式(i)或通式(ii)所表示的化合物的組群中的至少一種。

【0173】 [化 35]



【0174】 通式(i)及通式(ii)中，E分別獨立地表示-((CH₂)_yCH₂O)-或-((CH₂)_yCH(CH₃)O)-，y分別獨立地表示0~10的整數，X分別獨立地表示丙烯醯基、甲基丙烯醯基、氫原子或羧基。

通式(i)中，丙烯醯基及甲基丙烯醯基的合計數為3個或4個，m分別獨立地表示0~10的整數，各m的合計值為0~40的整數。其中，於各m的合計值為0的情形時，X中的任一個為羧基。

通式(ii)中，丙烯醯基及甲基丙烯醯基的合計數為5個或6個，n分別獨立地表示0~10的整數，各n的合計值為0~60的整數。其中，於各n的合計值為0的情形時，X中的任一個為羧基。

【0175】 通式(i)中，m較佳為0~6的整數，更佳為0~4的整數。另外，各m的合計值較佳為2~40的整數，更佳為2~16的整數，尤佳為4~8的整數。

通式 (ii) 中， n 較佳為 0~6 的整數，更佳為 0~4 的整數。

另外，各 n 的合計值較佳為 3~60 的整數，更佳為 3~24 的整數，尤佳為 6~12 的整數。

另外，通式 (i) 或通式 (ii) 中的 $-((\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O})-$ 或 $-((\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})-$ 較佳為氧原子側的末端鍵結於 X 的形態。

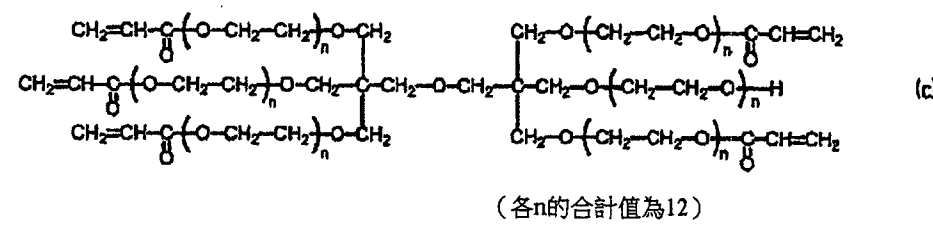
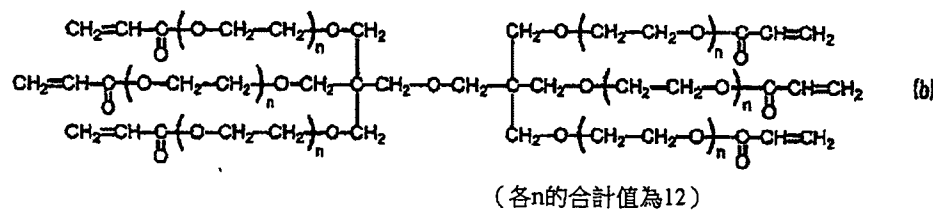
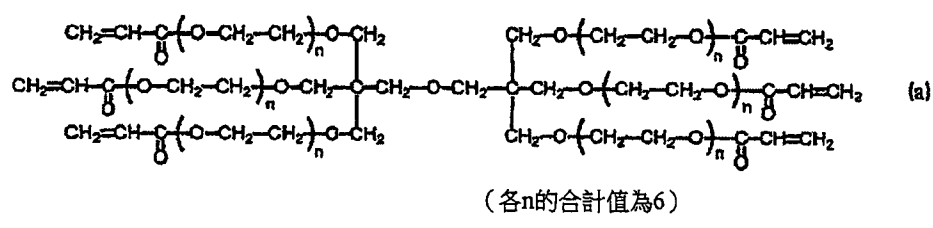
【0176】 通式 (i) 或通式 (ii) 所表示的化合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。尤佳為於通式 (ii) 中 6 個 X 全部為丙烯醯基的形態。

【0177】 通式 (i) 或通式 (ii) 所表示的化合物可由作為以前公知的步驟的以下步驟來合成：藉由開環加成反應使環氧乙烷或環氧丙烷的開環骨架鍵結於季戊四醇或二季戊四醇的步驟；及使例如(甲基)丙烯醯氯與開環骨架的末端羥基反應而導入(甲基)丙烯醯基的步驟。各步驟為廣為人知的步驟，本領域技術人員可容易地合成通式 (i) 或通式 (ii) 所表示的化合物。

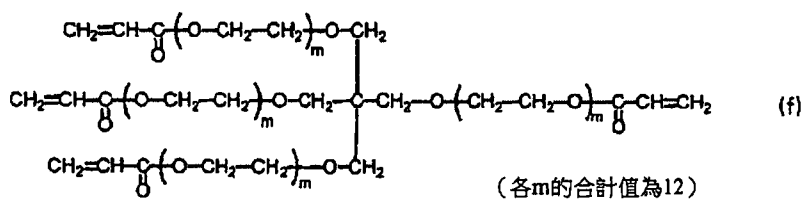
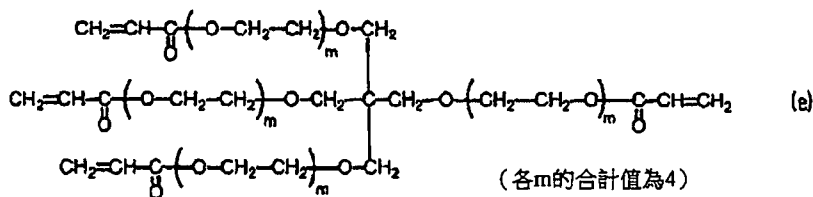
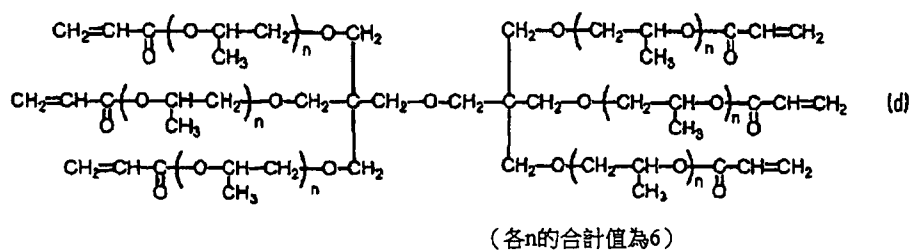
【0178】 通式 (i) 或通式 (ii) 所表示的化合物中，更佳為季戊四醇衍生物及/或二季戊四醇衍生物。

具體而言，可列舉下述式 (a)~式 (f) 所表示的化合物（以下亦稱為「例示化合物 (a)~例示化合物 (f)」），其中，較佳為例示化合物 (a)、例示化合物 (b)、例示化合物 (e)、例示化合物 (f)。

【0179】 [化 36]



【0180】 [化 37]



【0181】 通式 (i)、通式 (ii) 所表示的聚合性單體等的市售品例如可列舉：沙多瑪 (Sartomer) 公司製造的具有 4 個伸乙氧基鏈的四官能丙烯酸酯 SR-494，日本化藥股份有限公司製造的具有 6 個伸戊氧基鏈的六官能丙烯酸酯 DPCA-60、具有 3 個伸異丁氧基鏈的三官能丙烯酸酯 TPA-330 等。

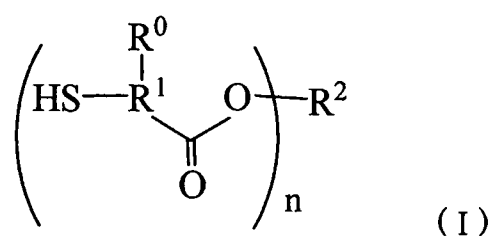
【0182】 另外，聚合性單體等亦較佳為日本專利特公昭 48-41708 號、日本專利特開昭 51-37193 號、日本專利特公平 2-32293 號、日本專利特公平 2-16765 號中記載般的丙烯酸胺基甲酸酯類，或日本專利特公昭 58-49860 號、日本專利特公昭 56-17654 號、日本專利特公昭 62-39417 號、日本專利特公昭 62-39418 號中記載的具

有環氧乙烷系骨架的胺基甲酸酯化合物類。進而，藉由使用日本專利特開昭 63-277653 號、日本專利特開昭 63-260909 號、日本專利特開平 1-105238 號中記載的分子內具有胺基結構或硫醚（sulfide）結構的加成聚合性單體類作為聚合性單體等，可獲得感光速度非常優異的硬化膜形成用組成物。

聚合性單體等的市售品可列舉：胺基甲酸酯低聚物 UAS-10、UAB-140（山陽國策紙漿公司製造），UA-7200（新中村化學公司製造），DPHA-40H（日本化藥公司製造），UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（共榮社製造）等。

聚合性單體等亦較佳為於同一分子內具有 2 個以上的巰基（SH）的多官能硫醇化合物。尤佳為下述通式（I）所表示的化合物。

【0183】 [化 38]

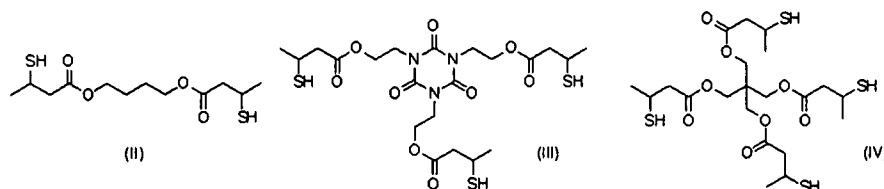


【0184】 （式中， R^1 表示烷基， R^2 表示可含有碳以外的原子的 n 價脂肪族基， R^0 表示並非 H 的烷基， n 表示 2~4）

【0185】 若具體例示上述通式（I）所表示的多官能硫醇化合物，則可列舉：具有下述結構式的 1,4-雙(3-巰基丁醯氧基)丁烷[式(II)]、

1,3,5-三(3-巰基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮[式 (III)]、及季戊四醇四(3-巰基丁酸酯)[式 (IV)]等。該些多官能硫醇可使用一種或組合使用多種。

【0186】 [化 39]



【0187】 其他酯的例子例如亦可較佳地使用：日本專利特公昭 51-47334 號公報、日本專利特開昭 57-196231 號公報中記載的脂肪族醇系酯類，或日本專利特開昭 59-5240 號公報、日本專利特開昭 59-5241 號公報、日本專利特開平 2-226149 號公報中記載的具有芳香族系骨架者，日本專利特開平 1-165613 號公報中記載的含有胺基者等。進而，上述酯單體亦能以混合物的形式使用。

【0188】 另外，脂肪族多元胺化合物與不飽和羧酸的醯胺系單體的具體例有亞甲基雙-丙烯醯胺、亞甲基雙-甲基丙烯醯胺、1,6-六亞甲基雙-丙烯醯胺、1,6-六亞甲基雙-甲基丙烯醯胺、二伸乙基三胺三丙烯醯胺、二甲苯雙丙烯醯胺、二甲苯雙甲基丙烯醯胺等。

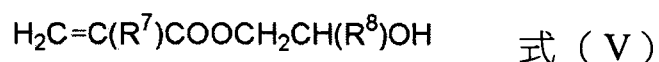
其他較佳的醯胺系單體的例子可列舉日本專利特公昭 54-21726 號公報中記載的具有伸環己基結構者。

【0189】 另外，使用異氰酸酯與羥基的加成反應而製造的胺基甲

酸酯系加成聚合性化合物亦較佳，此種具體例例如可列舉於一分子中含有 2 個以上的聚合性乙烯基的乙烯基胺基甲酸酯化合物等，上述於一分子中含有 2 個以上的聚合性乙烯基的乙烯基胺基甲酸酯化合物是於日本專利特公昭 48-41708 號公報中記載的一分子具有 2 個以上的異氰酸基的聚異氰酸酯化合物上，加成下述式 (V) 所表示的具有羥基的乙烯系單體而成。

下述式 (V) 中， R^7 及 R^8 分別獨立地表示氫原子或甲基。

【0190】 [化 40]



【0191】 另外，日本專利特開昭 51-37193 號公報、日本專利特公平 2-32293 號公報、日本專利特公平 2-16765 號公報中記載般的丙烯酸胺基甲酸酯類，或日本專利特公昭 58-49860 號公報、日本專利特公昭 56-17654 號公報、日本專利特公昭 62-39417 號公報、日本專利特公昭 62-39418 號公報中記載的具有環氧乙烷系骨架的胺基甲酸酯化合物類亦較佳。進而，藉由使用日本專利特開昭 63-277653 號公報、日本專利特開昭 63-260909 號公報、日本專利特開平 1-105238 號公報中記載的於分子內具有胺基結構或硫醚結構的聚合性化合物類，可獲得感光速度非常優異的硬化膜形成用組成物。

【0192】 其他例亦可列舉：日本專利特開昭 48-64183 號、日本

專利特公昭 49-43191 號、日本專利特公昭 52-30490 號各公報中記載般的聚酯丙烯酸酯類，使環氧樹脂與(甲基)丙烯酸反應所得的環氧丙烯酸酯類等多官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。另外，亦可列舉日本專利特公昭 46-43946 號公報、日本專利特公平 1-40337 號公報、日本專利特公平 1-40336 號公報中記載的特定的不飽和化合物，或日本專利特開平 2-25493 號公報中記載的乙烯基膦酸系化合物等。另外，於某些情況下，可較佳地使用日本專利特開昭 61-22048 號公報中記載的含有全氟烷基的結構。進而，亦可使用「日本接著協會雜誌」Vol.20、No.7、300～308 頁（1984 年）中記載的光硬化性單體及低聚物。

【0193】 關於該些聚合性化合物，其結構、單獨使用或併用、添加量等使用方法的詳細情況可根據硬化膜形成用組成物的最終性能設計來任意設定。例如可根據如下觀點來選擇。

就感度的方面而言，較佳為每 1 分子的不飽和基含量多的結構，多的情況下較佳為二官能以上。另外，為了提高硬化膜的強度，以三官能以上者為宜，進而，藉由併用官能數不同、聚合性基不同（例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯系化合物、乙烯醚系化合物）者來調節感度與強度兩者的方法亦有效。

另外，對於與硬化膜形成用組成物所含的其他成分（例如聚合起始劑、金屬氧化物粒子等）的相容性、分散性而言，聚合性化合物的選擇、使用方法亦為重要的因素，例如有時可藉由使用低純度化合物或併用兩種以上的其他成分來提高相容性。另外，

有時亦可選擇特定的結構以提高與基板等硬質表面的密接性。

【0194】 相對於硬化膜形成用組成物的總固體成分，(C)聚合性化合物的含量較佳為 1 質量%~40 質量%的範圍，更佳為 3 質量%~35 質量%的範圍，進而佳為 5 質量%~30 質量%的範圍。

若為該範圍內，則不會使折射率降低，硬化性良好而較佳。

【0195】 ((D) 溶劑)

硬化膜形成用組成物中亦可含有溶劑。

所使用的溶劑的種類並無特別限制，可列舉公知的溶劑（水或有機溶劑）。有機溶劑例如可列舉：醇系溶劑（例如甲醇、乙醇、異丙醇）、酮系溶劑（例如丙酮、甲基乙基酮、環己酮）、芳香族烴溶劑（例如甲苯、二甲苯）、醯胺系溶劑（例如甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮）、腈系溶劑（例如乙腈、丙腈）、酯系溶劑（例如乙酸甲酯、乙酸乙酯）、碳酸酯系溶劑（例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯）、醚系溶劑、鹵素系溶劑等。亦可將該些溶劑混合使用兩種以上。尤佳為含有旋塗時的塗佈面狀良好的丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、環己酮、乙基乙氧基丙酸酯作為溶劑的主成分。

【0196】 ((E) 聚合起始劑)

就進一步提高硬化性的觀點而言，硬化膜形成用組成物較佳為更含有聚合起始劑。聚合起始劑可使用以下所述的作為聚合起始劑而公知的化合物。

聚合起始劑只要具有引發聚合性化合物的聚合的能力，則並

無特別限制，可自公知的聚合起始劑中適當選擇。

另外，聚合起始劑較佳為含有至少一種於約 300 nm～500 nm（更佳為 330 nm～400 nm）的範圍內具有至少約 50 的分子吸光係數的化合物。

【0197】 聚合起始劑例如可列舉：鹵化烴衍生物（例如具有三嗪骨架者、具有噁二唑骨架者等）、醯基磷氧化物等醯基磷化合物、六芳基聯咪唑、脲衍生物等脲化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎘鹽、酮脲醚、胺基苯乙酮化合物、羥基苯乙酮等。

該等的具體例可參照日本專利特開 2010-106268 號的公報段落[0135]（對應的美國專利申請公開第 2011/0124824 號說明書的[0163]）以後的記載，將該些內容併入至本申請案說明書中。

【0198】 聚合起始劑亦可較佳地使用脲系化合物。脲系起始劑的具體例可使用：日本專利特開 2001-233842 號公報中記載的化合物、日本專利特開 2000-80068 號公報中記載的化合物、日本專利特開 2006-342166 號公報中記載的化合物。

【0199】 可較佳地用作聚合起始劑的脲衍生物等脲化合物例如可列舉：3-苯甲醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-乙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-丙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、2-乙醯氧基亞胺基戊烷-3-酮、2-乙醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、3-(4-甲苯磺醯氧基)亞胺基丁烷-2-酮及 2-乙氧基羰氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮等。

【0200】 脞酯化合物可列舉：「英國化學會志 (Journal of the Chemical Society, J.C.S.) 普爾金會刊 (Perkin) II」(1979 年) pp.1653-1660、「英國化學會志 (Journal of the Chemical Society, J.C.S.) 普爾金會刊 (Perkin) II」(1979 年) pp.156-162、「光聚合物科學與技術期刊 (Journal of Photopolymer Science and Technology)」(1995 年) pp.202-232、「應用聚合物科學期刊 (Journal of Applied Polymer Science)」(2012 年) pp.725-731、日本專利特開 2000-66385 號公報中記載的化合物，日本專利特開 2000-80068 號公報、日本專利特表 2004-534797 號公報、日本專利特開 2006-342166 號公報的各公報中記載的化合物等。

市售品中亦可較佳地使用伊魯卡 (IRGACURE) -OXE01 (巴斯夫 (BASF) 公司製造)、伊魯卡 (IRGACURE) -OXE02 (巴斯夫 (BASF) 公司製造)。

【0201】 另外，亦可使用以下化合物作為上述記載的化合物以外的脞酯化合物：脞連結於咪唑 N 位上的日本專利特表 2009-519904 號公報中記載的化合物、於二苯甲酮部位上導入有雜取代基的美國專利 7626957 號公報中記載的化合物、於色素部位上導入有硝基的日本專利特開 2010-15025 號公報及美國專利公開 2009-292039 號記載的化合物、國際公開專利 2009-131189 號公報中記載的酮脞系化合物、於同一分子內含有三嗪骨架與脞骨架的美國專利 7556910 號公報中記載的化合物、於 405 nm 處具有最大吸收且對 g 射線光源具有良好的感度的日本專利特開 2009-221114

號公報中記載的化合物等。

【0202】 進而，亦可較佳地使用日本專利特開 2007-231000 號公報及日本專利特開 2007-322744 號公報中記載的環狀脲化合物。環狀脲化合物中，尤其日本專利特開 2010-32985 號公報、日本專利特開 2010-185072 號公報中記載的縮環於卟啉色素上的環狀脲化合物具有高的光吸收性，就高感度化的觀點而言較佳。

另外，於脲化合物的特定部位上具有不飽和鍵的日本專利特開 2009-242469 號公報中記載的化合物亦由聚合非活性自由基來再生活性自由基，由此可達成高感度化，從而可較佳地使用。

【0203】 除此以外，亦可列舉日本專利特開 2007-269779 號公報中揭示的具有特定取代基的脲化合物、或日本專利特開 2009-191061 號公報中揭示的具有硫代芳基的脲化合物。

脲起始劑可參照日本專利特開 2012-208494 號公報的段落 0513(對應的美國專利申請公開第 2012/235099 號說明書的[0632])以後的式(OX-1)、式(OX-2)或式(OX-3)所表示的化合物的說明，將該些內容併入至本申請案說明書中。

【0204】 脲化合物於 350 nm~500 nm 的波長範圍內具有最大吸收波長，較佳為於 360 nm~480 nm 的波長範圍內具有吸收波長者，尤佳為 365 nm 及 455 nm 的吸光度高者。

【0205】 就感度的觀點而言，脲化合物於 365 nm 或 405 nm 下的莫耳吸光係數較佳為 1,000~300,000，更佳為 2,000~300,000，尤佳為 5,000~200,000。

化合物的莫耳吸光係數可使用公知的方法，具體而言，例如較佳為可利用紫外可見分光光度計（瓦里安（Varian）公司製造的凱里-5 分光光度計（Carry-5 spectrophotometer）），使用乙酸乙酯溶劑以 0.01 g/L 的濃度來進行測定。

【0206】 聚合起始劑視需要亦可組合使用兩種以上。

【0207】 就硬化性的觀點而言，聚合起始劑較佳為選自由三鹵甲基三嗪化合物、苯偶醯二甲基縮酮化合物、 α -羥基酮化合物、 α -胺基酮化合物、醯基膦化合物、膦氧化物化合物、茂金屬化合物、脞化合物、三烯丙基咪唑二聚物、鎘化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、環戊二烯-苯-鐵錯合物及其鹽、鹵甲基噁二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物所組成的組群中的化合物。

【0208】 進而佳為三鹵甲基三嗪化合物、 α -胺基酮化合物、醯基膦化合物、膦氧化物化合物、脞化合物、三烯丙基咪唑二聚物、鎘化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物，最佳為選自由三鹵甲基三嗪化合物、 α -胺基酮化合物、脞化合物、三烯丙基咪唑二聚物、二苯甲酮化合物所組成的組群中的至少一種化合物。

【0209】 聚合起始劑尤佳為使用脞化合物。尤其於在固體攝像元件中形成微細圖案的情形時，於硬化用曝光時使用步進曝光機，但該曝光機有時會因鹵素而受到損傷，而要求將聚合起始劑的添加量亦抑制得低，故若考慮到該些方面，則於形成固體攝像元件般的微細圖案時，聚合起始劑最佳為使用脞化合物。

【0210】 相對於硬化膜形成用組成物的總固體成分，硬化膜形成用組成物所含的聚合起始劑的含量（兩種以上的情形時為總含量）較佳為 0.1 質量%以上、40 質量%以下，更佳為 0.5 質量%以上、20 質量%以下，進而佳為 1 質量%以上、15 質量%以下。該範圍內可獲得良好的硬化性。

【0211】 ((F) 增感劑)

硬化膜形成用組成物亦可含有增感劑以提高聚合起始劑的自由基產生效率，實現感光波長的長波長化。增感劑較佳為利用電子移動機制或能量移動機制使上述聚合起始劑增感。

增感劑可列舉日本專利特開 2012-255148 號公報的段落[0228]～段落[0250]中記載者。

【0212】 ((G) 共增感劑)

硬化膜形成用組成物亦較佳為更含有共增感劑。共增感劑具有以下作用：進一步提高上述聚合起始劑或增感劑對活性放射線的感受度，或抑制氧對聚合性化合物的聚合阻礙等。

共增感劑可列舉日本專利特開 2012-255148 號公報的段落[0252]～段落[0256]中記載者。

【0213】 ((H) 聚合抑制劑)

為了於硬化膜形成用組成物的製造中或保存中阻止具有可聚合的乙烯性不飽和雙鍵的化合物的不需要的聚合，較佳為添加聚合抑制劑。

聚合抑制劑可列舉：含酚系羥基的化合物、N-氧化物化合物

類、哌啶 1-氧自由基化合物類、吡咯啉 1-氧自由基化合物類、N-亞硝基苯基羥基胺類、重氮化合物類及陽離子染料類、含硫醚基的化合物類、含硝基的化合物類、 FeCl_3 、 CuCl_2 等過渡金屬化合物類。

【0214】 更佳的態樣如下。

含酚系羥基的化合物較佳為選自由對苯二酚、對甲氧基苯酚、二-第三丁基對甲酚、鄰苯三酚、第三丁基鄰苯二酚、苯醌、4,4-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚 (BHT)、苯酚樹脂類及甲酚樹脂類所組成的組群中的化合物。

【0215】 N-氧化物化合物類較佳為選自由 5,5-二甲基-1-吡咯啉 N-氧化物、4-甲基嗎啉 N-氧化物、吡啶 N-氧化物、4-硝基吡啶 N-氧化物、3-羥基吡啶 N-氧化物、吡啶甲酸 N-氧化物、煙鹼酸 N-氧化物及異煙鹼酸 N-氧化物所組成的組群中的化合物。

【0216】 哌啶 1-氧自由基化合物類較佳為選自由哌啶 1-氧自由基、2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、4-乙醯胺-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、4-馬來醯亞胺-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基及 4-膦醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基所組成的組群中的化合物。

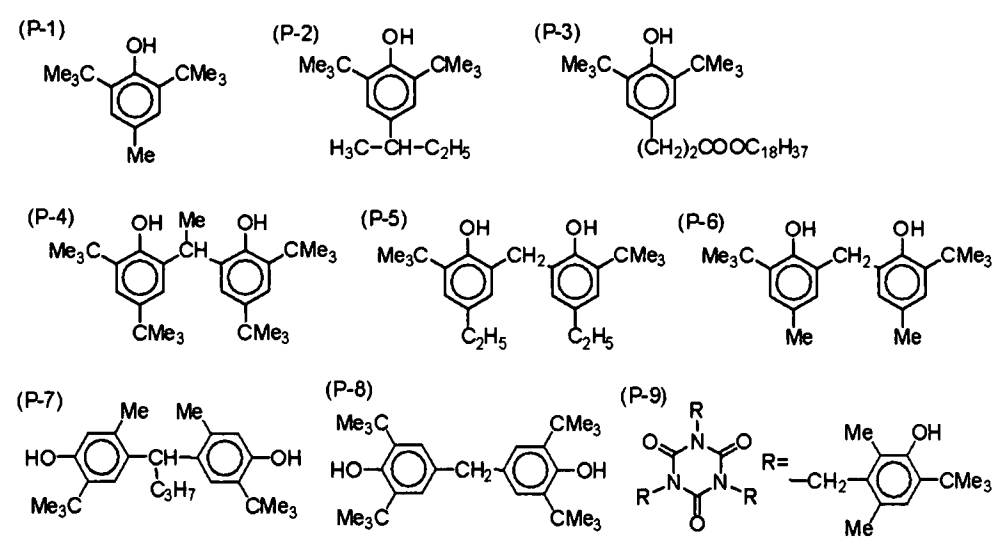
【0217】 吡咯啉 1-氧自由基化合物類較佳為 3-羧基丙氧基自由基 (3-羧基-2,2,5,5-四甲基吡咯啉 1-氧自由基)。

【0218】 N-亞硝基苯基羥基胺類較佳為選自由 N-亞硝基苯基羥基胺亞銻鹽及 N-亞硝基苯基羥基胺鋁鹽所組成的化合物組群中的化合物。

【0219】 重氮化合物類較佳為選自由 4-重氮苯基二甲基胺的硫酸氫鹽、4-重氮二苯基胺的四氟硼酸鹽及 3-甲氧基-4-重氮二苯基胺的六氟磷酸鹽所組成的組群中的化合物。

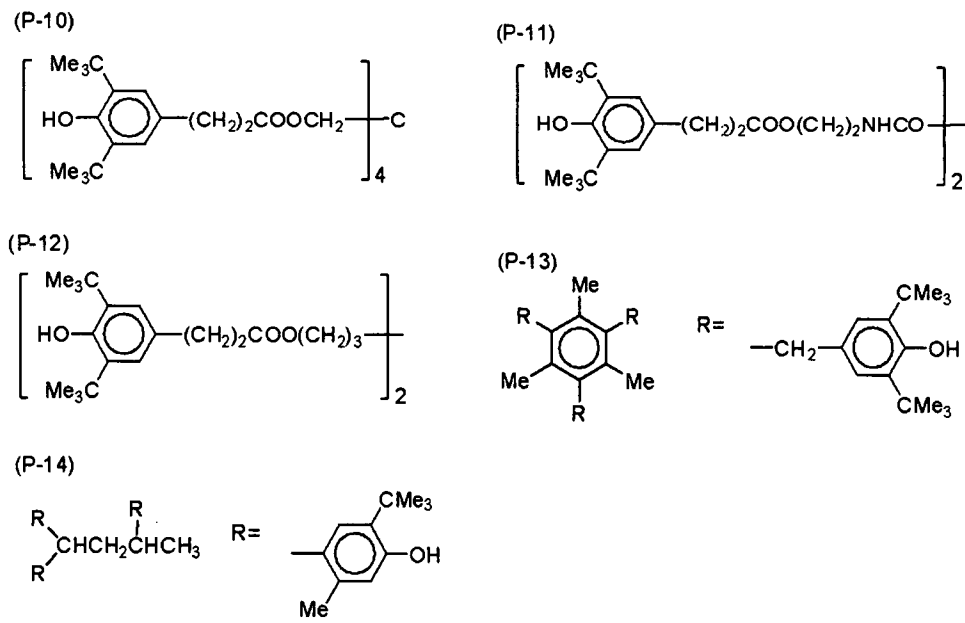
【0220】 以下例示較佳的聚合抑制劑，但本發明不限制於該些聚合抑制劑。再者，酚系聚合抑制劑可列舉下述例示化合物（P-1）～例示化合物（P-24）。

【0221】 [化 41]

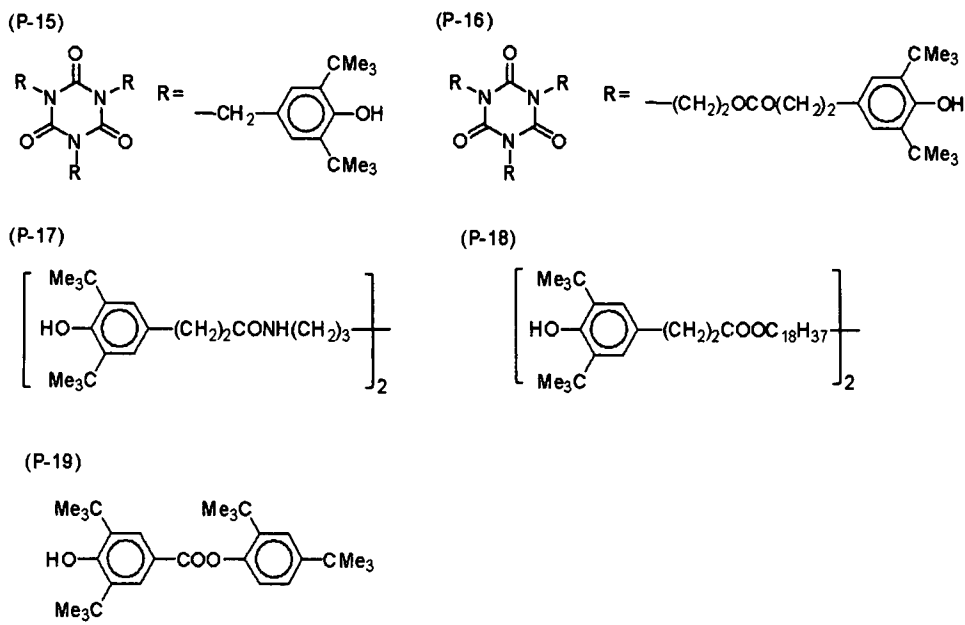


【0222】 [化 42]

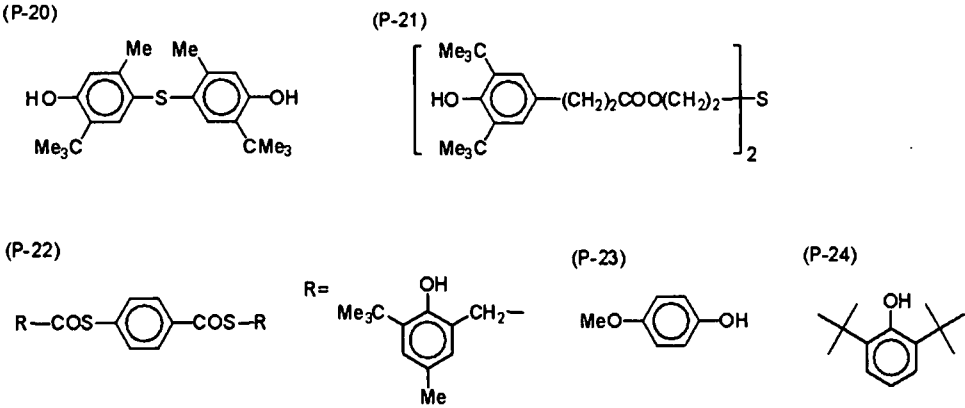




【0223】 [化 43]

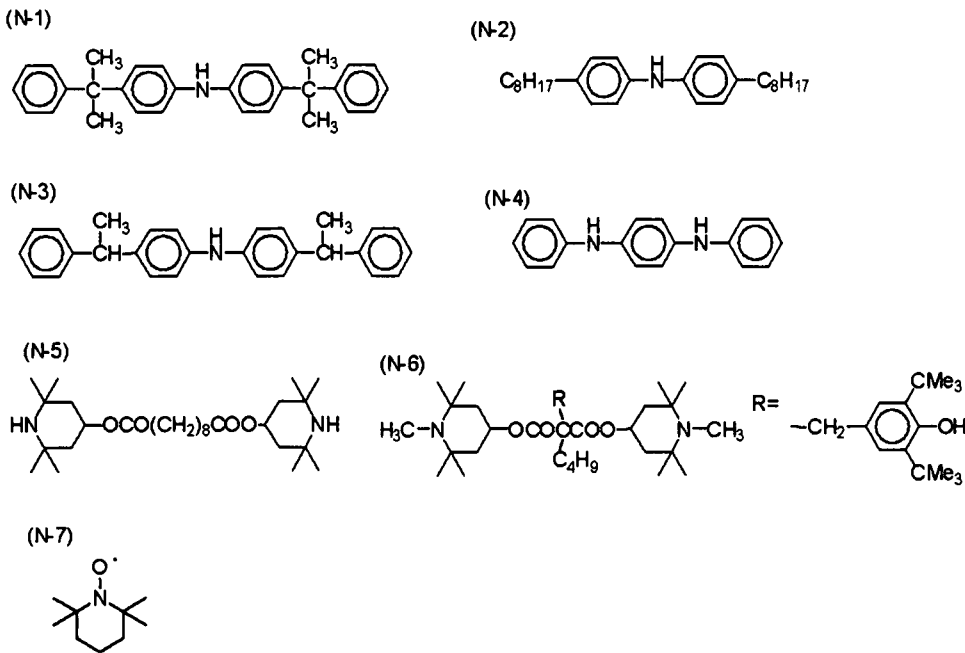


【0224】 [化 44]



【0225】 胺系聚合抑制劑可列舉下述例示化合物（N-1）～例示化合物（N-7）。

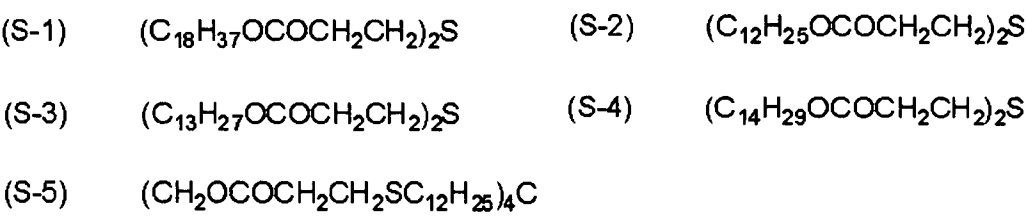
【0226】 [化 45]



【0227】 硫系聚合抑制劑可列舉下述例示化合物（S-1）～例示化合物（S-5）。

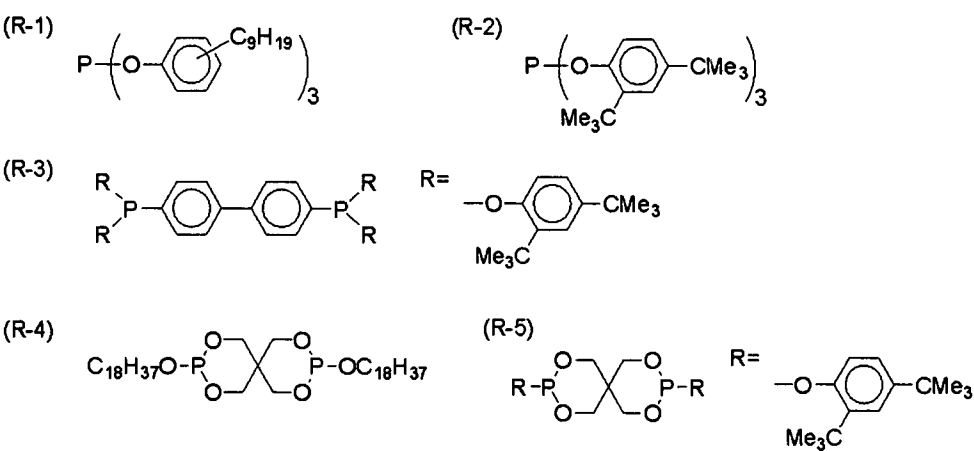
【0228】 [化 46]





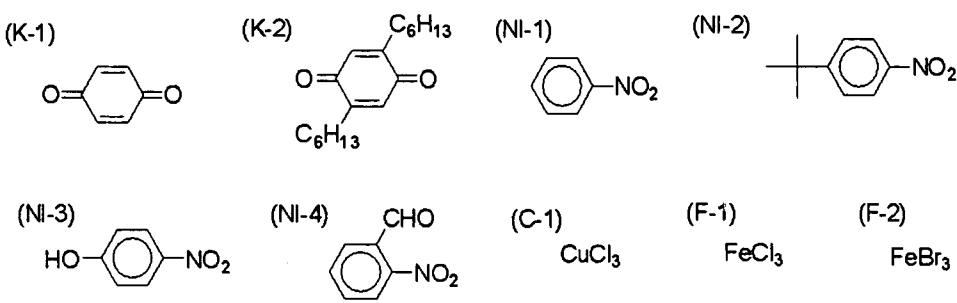
【0229】 亞磷酸酯系聚合抑制劑可列舉下述例示化合物（R-1）
～例示化合物（R-5）。

【0230】 [化 47]



【0231】 進而，以下所示的各化合物亦另可用作較佳的聚合抑制劑。

【0232】 [化 48]



【0233】 上述例示化合物中，較佳為對苯二酚、對甲氧基苯酚、二-第三丁基對甲酚、鄰苯三酚、第三丁基鄰苯二酚、苯醌、4,4-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)的含酚系羥基的化合物，哌啶 1-氧自由基化合物類或 2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、4-乙醯胺-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、4-馬來醯亞胺-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基及 4-膦醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基的哌啶 1-氧自由基化合物，或者 N-亞硝基苯基羥基胺亞銻鹽及 N-亞硝基苯基羥基胺鋁鹽的 N-亞硝基苯基羥基胺化合物；更佳為 2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、4-乙醯胺-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、4-馬來醯亞胺-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基及 4-膦醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基的哌啶 1-氧自由基化合物，或者 N-亞硝基苯基羥基胺亞銻鹽及 N-亞硝基苯基羥基胺鋁鹽的 N-亞硝基苯基羥基胺化合物；進而佳為 N-亞硝基苯基羥基胺亞銻鹽及 N-亞硝基苯基羥基胺鋁鹽的 N-亞硝基苯基羥基胺化合物。

【0234】 相對於聚合起始劑 100 質量份，聚合抑制劑的較佳添加量較佳為 0.01 質量份以上、10 質量份以下，更佳為 0.01 質量份以上、8 質量份以下，最佳為在 0.05 質量份以上、5 質量份以下的範圍內。

【0235】 ((I) 黏合聚合物)

就提高皮膜特性等觀點而言，於硬化膜中較佳為更含有黏合聚合物。再者，使硬化膜中含有黏合聚合物的方法有使上述硬化膜形成用組成物中含有黏合聚合物的方法。

黏合聚合物較佳為使用線性有機聚合物。此種線性有機聚合物可任意使用公知者。較佳為選擇於水或弱鹼性水中為可溶性或膨潤性的線性有機聚合物，以便於可進行水顯影或弱鹼性水顯影。線性有機聚合物是根據不僅作為皮膜形成劑而且作為水、弱鹼性水或有機溶劑顯影劑的用途而選擇使用。例如若使用水可溶性有機聚合物，則可進行水顯影。此種線性有機聚合物可列舉：側鏈上具有羧酸基的自由基聚合物，例如日本專利特開昭 59-44615 號公報、日本專利特公昭 54-34327 號公報、日本專利特公昭 58-12577 號公報、日本專利特公昭 54-25957 號公報、日本專利特開昭 54-92723 號公報、日本專利特開昭 59-53836 號公報、日本專利特開昭 59-71048 號公報中記載者，即，使具有羧基的單體進行均聚合或共聚合而成的樹脂、使具有酸酐的單體進行均聚合或共聚合並使酸酐單元水解或半酯化或半醯胺化而成的樹脂、利用不飽和單羧酸及酸酐對環氧樹脂進行改質而成的環氧丙烯酸酯等。具有羧基的單體可列舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丁烯酸、馬來酸、富馬酸、4-羧基苯乙烯等，具有酸酐的單體可列舉馬來酸酐等。

另外，有同樣地於側鏈上具有羧酸基的酸性纖維素衍生物。除此以外，於具有羥基的聚合物上加成環狀酸酐而成者等有用。

【0236】 於使用共聚物作為黏合聚合物之情形時，共聚合之化合物亦可使用上文所列舉之單體以外之其他單體。其他單體之例子可列舉下述（1）～（12）之化合物。

【0237】 （1）丙烯酸-2-羥乙酯、丙烯酸-2-羥丙酯、丙烯酸-3-羥丙酯、丙烯酸-4-羥丁酯、甲基丙烯酸-2-羥乙酯、甲基丙烯酸-2-羥丙酯、甲基丙烯酸-3-羥丙酯、甲基丙烯酸-4-羥丁酯等具有脂肪族羥基之丙烯酸酯類及甲基丙烯酸酯類。

（2）丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸-2-氯乙酯、丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯、丙烯酸乙烯酯、丙烯酸 2-苯基乙烯酯、丙烯酸-1-丙烯酯、丙烯酸烯丙酯、丙烯酸-2-烯丙氧基(allyloxy)乙酯、丙烯酸炔丙酯等丙烯酸烷基酯。

【0238】 （3）甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸-2-氯乙酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸 2-苯基乙烯酯、甲基丙烯酸-1-丙烯酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸-2-烯丙氧基乙酯、甲基丙烯酸炔丙酯等甲基丙烯酸烷基酯。

（4）丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N-乙基

丙烯醯胺、N-己基甲基丙烯醯胺、N-環己基丙烯醯胺、N-羥基乙基丙烯醯胺、N-苯基丙烯醯胺、N-硝基苯基丙烯醯胺、N-乙基-N-苯基丙烯醯胺、乙基基丙烯醯胺、乙基基甲基丙烯醯胺、N,N-二烯丙基丙烯醯胺、N,N-二烯丙基甲基丙烯醯胺、烯丙基丙烯醯胺、烯丙基甲基丙烯醯胺等丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺。

【0239】 (5) 乙基乙烯醚、2-氯乙基乙烯醚、羥基乙基乙烯醚、丙基乙烯醚、丁基乙烯醚、辛基乙烯醚、苯基乙烯醚等乙烯醚類。

(6) 乙酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等乙烯酯類。

(7) 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、對乙醯氧基苯乙烯等苯乙烯類。

(8) 甲基乙烯酮、乙基乙烯酮、丙基乙烯酮、苯基乙烯酮等乙烯酮類。

(9) 乙烯、丙烯、異丁烯、丁二烯、異戊二烯等烯烴類。

【0240】 (10) N-乙基基吡咯啉酮、丙烯腈、甲基丙烯腈等。

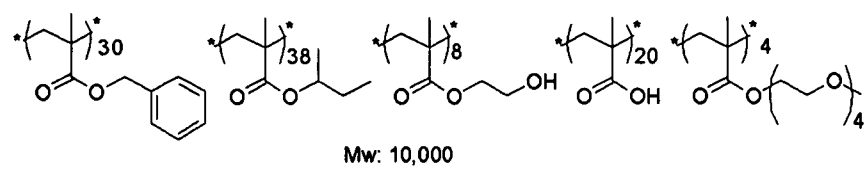
(11) 馬來醯亞胺、N-丙烯醯基丙烯醯胺、N-乙醯基甲基丙烯醯胺、N-丙醯基甲基丙烯醯胺、N-(對氯苯甲醯基)甲基丙烯醯胺等不飽和醯亞胺。

(12) 於 α 位上鍵結有雜原子的甲基丙烯酸系單體。例如可列舉日本專利特開 2002-309057 號、日本專利特開 2002-311569 號等的各公報中記載的化合物。

【0241】 於本發明中，藉由在本發明的範圍內無特別限制地組合

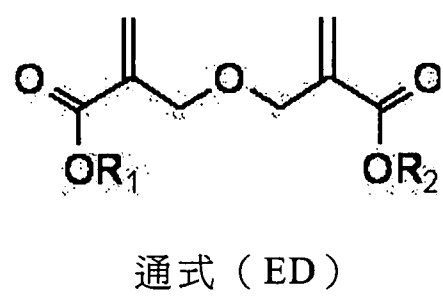
該些單體，可應用於共聚物的合成。例如，以下示出將含有該些單體的單體成分聚合而成的共聚物的一例，但本發明不限定於此。下述所示的例示化合物的組成比為莫耳百分比（mol%）。

【0242】 [化 49]



【0243】 黏合聚合物中，較佳為含有將必需下述通式（ED）所表示的化合物（以下有時亦稱為「醚二聚物」）的單體成分聚合而成的重複單元。

【0244】 [化 50]



【0245】 式（ED）中，R₁及 R₂分別獨立地表示氫原子或可具有取代基的碳數 1～25 的烴基。

【0246】 藉此，硬化膜形成用組成物可形成耐熱性與透明性均極為優異的硬化塗膜。表示醚二聚物的通式（ED）中，R₁及 R₂所表示的可具有取代基的碳數 1～25 的烴基並無特別限制，例如可

列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、第三戊基、硬脂基、月桂基、2-乙基己基等直鏈狀或分支狀的烷基；苯基等芳基；環己基、第三丁基環己基、二環戊二烯基、三環癸基、異冰片基、金剛烷基、2-甲基-2-金剛烷基等脂環式基；1-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基等經烷氧基取代的烷基；苄基等經芳基取代的烷基等。該些基團中，尤其就耐熱性的方面而言，較佳為甲基、乙基、環己基、苄基等般的不易因酸或熱而脫離的一級或二級碳的取代基。

【0247】 醚二聚物的具體例例如可列舉：2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二甲酯 (dimethyl-2,2'-[oxybis(methylene)]bis-2-propenoate)、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二乙酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二(正丙基)酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二(異丙基)酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二(正丁基)酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二(異丁基)酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二(第三丁基)酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二(第三戊基)酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二(硬脂基)酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二(月桂基)酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二(2-乙基己基)酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二(1-甲氧基乙基)酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二(1-乙氧基乙基)酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二苄酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二苯酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二環己

酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二(第三丁基環己基)酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二(二環戊二烯基)酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二(三環癸基)酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二(異冰片基)酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二金剛烷基酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二(2-甲基-2-金剛烷基)酯等。該些醚二聚物中，尤佳為 2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二甲酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二乙酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二環己酯、2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二苳酯。該些醚二聚物可僅使用一種，亦可使用兩種以上。另外，來源於通式(ED)所表示的化合物的結構體亦可使其他單體共聚合。

【0248】 可與醚二聚物一併共聚合的其他單體例如可列舉：用以導入酸性基的單體、用以導入自由基聚合性雙鍵的單體、用以導入環氧基的單體、及該些單體以外的其他可共聚合的單體。此種單體可僅使用一種，亦可使用兩種以上。

【0249】 用以導入酸性基的單體例如可列舉：(甲基)丙烯酸或衣康酸等具有羧基的單體，N-羥基苯基馬來醯亞胺等具有酚性羥基的單體，馬來酸酐、衣康酸酐等具有羧酸酐基的單體等。該些單體中，尤佳為(甲基)丙烯酸。

另外，用以導入酸性基的單體亦可為可於聚合後賦予酸性基的單體，例如可列舉：(甲基)丙烯酸-2-羥乙酯等具有羥基的單體、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等具有環氧基的單體、(甲基)丙烯酸-2-

異氰酸基乙酯等具有異氰酸基的單體等。於使用可於聚合後賦予酸性基的單體的情形時，可能要求進行於聚合後賦予酸性基的處理。於聚合後賦予酸性基的處理視單體的種類而不同，例如可列舉以下處理。若為使用具有羥基的單體的情形，則例如可列舉加成琥珀酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、馬來酸酐等酸酐的處理。若為使用具有環氧基的單體的情形，則例如可列舉：加成 N-甲基胺基苯甲酸、N-甲基胺基苯酚等具有胺基及酸性基的化合物，或者例如於加成(甲基)丙烯酸般的酸後所生成的羥基上，加成例如琥珀酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、馬來酸酐等酸酐的處理。若為使用具有異氰酸基的單體的情形，則例如可列舉加成 2-羥基丁酸等具有羥基及酸性基的化合物的處理。

【0250】 於將含有通式(ED)所表示的化合物的單體成分聚合而成的聚合物含有用以導入酸性基的單體的情形時，其含有比例並無特別限制，於所有單體成分中，較佳為 5 質量%～70 質量%，更佳為 10 質量%～60 質量%。

【0251】 用以導入自由基聚合性雙鍵的單體例如可列舉：(甲基)丙烯酸、衣康酸等具有羧基的單體；馬來酸酐、衣康酸酐等具有羧酸酐基的單體；(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯、鄰（或間、或對）乙烯基苄基縮水甘油醚等具有環氧基的單體等。於使用用以導入自由基聚合性雙鍵的單體的情形時，必須進行用以於聚合後賦予自由基聚合性雙鍵的處理。用以於聚合後賦予自由基聚合性雙鍵的處理是根據所使用的可賦予

自由基聚合性雙鍵的單體的種類而不同，例如可列舉以下處理。

若為使用(甲基)丙烯酸或衣康酸等具有羧基的單體的情形，則可列舉：加成(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯、鄰（或間、或對）乙烯基苄基縮水甘油醚等具有環氧基及自由基聚合性雙鍵的化合物的處理。若為使用馬來酸酐或衣康酸酐等具有羧酸酐基的單體的情形，則可列舉加成(甲基)丙烯酸-2-羥乙酯等具有羥基及自由基聚合性雙鍵的化合物的處理。若為使用(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯、鄰（或間、或對）乙烯基苄基縮水甘油醚等具有環氧基的單體的情形，則可列舉加成(甲基)丙烯酸等具有酸性基及自由基聚合性雙鍵的化合物的處理。

【0252】 於將含有通式（ED）所表示的化合物的單體成分聚合而成的聚合物含有用以導入自由基聚合性雙鍵的單體的情形時，其含有比例並無特別限制，於所有單體成分中，較佳為 5 質量%～70 質量%，更佳為 10 質量%～60 質量%。

【0253】 用以導入環氧基的單體例如可列舉：(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯、鄰（或間、或對）乙烯基苄基縮水甘油醚等。

於將含有通式（ED）所表示的化合物的單體成分聚合而成的聚合物含有用以導入環氧基的單體的情形時，其含有比例並無特別限制，於所有單體成分中，較佳為 5 質量%～70 質量%，更佳為 10 質量%～60 質量%。

【0254】 其他可共聚合的單體例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸甲基 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯等(甲基)丙烯酸酯類；苯乙烯、烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯系化合物；N-苯基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺等 N-取代馬來醯亞胺類；丁二烯、異戊二烯等丁二烯或取代丁二烯化合物；乙烯、丙烯、氯乙烯、丙烯腈等乙烯或取代乙烯化合物；乙酸乙烯酯等乙烯酯類等。該些單體中，就透明性良好、不易損及耐熱性的方面而言，較佳為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、苯乙烯。

【0255】 於將含有通式(ED)所表示的化合物的單體成分聚合而成的聚合物含有其他可共聚合的單體的情形時，其含有比例並無特別限制，較佳為 95 質量%以下，更佳為 85 質量%以下。

【0256】 將含有通式(ED)所表示的化合物的單體成分聚合而成的聚合物的重量平均分子量並無特別限制，就硬化膜形成用組成物的黏度及由該組成物所形成的塗膜的耐熱性的觀點而言，較佳為 2000~200000，更佳為 5000~100000，進而佳為 5000~20000。

另外，於將含有通式(ED)所表示的化合物的單體成分聚合而成的聚合物具有酸性基的情形時，酸值較佳為 30 mgKOH/g~500 mgKOH/g，更佳為 50 mgKOH/g~400 mgKOH/g。

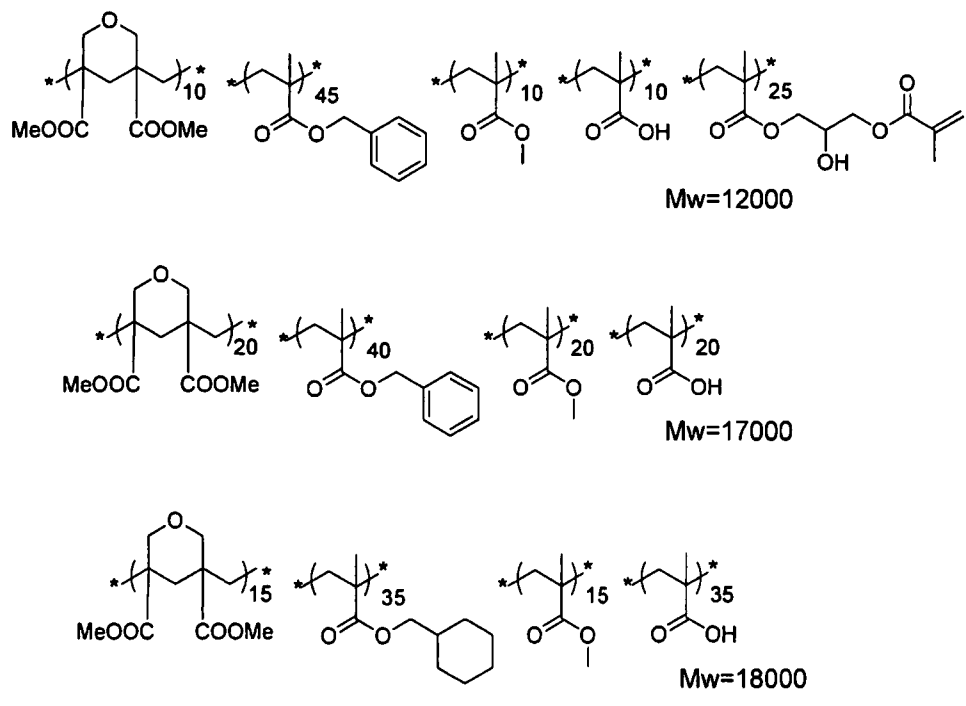
【0257】 將含有通式(ED)所表示的化合物的單體成分聚合而成

的聚合物可藉由將至少必需醚二聚物的上述單體聚合而容易地獲得。此時，於聚合的同時進行醚二聚物的環化反應而形成四氫吡喃環結構。

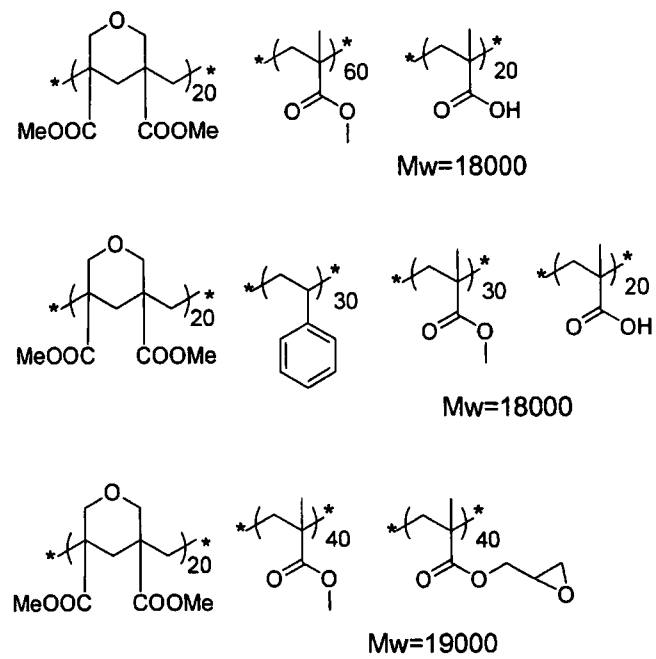
將含有通式（ED）所表示的化合物的單體成分聚合而成的聚合物的合成時所應用的聚合方法並無特別限制，可採用以前公知的各種聚合方法，尤佳為利用溶液聚合法。詳細而言，例如可依據日本專利特開 2004-300204 號公報中記載的聚合物（a）的合成方法，來合成將含有通式（ED）所表示的化合物的單體成分聚合而成的聚合物。

【0258】 以下，示出將含有通式（ED）所表示的化合物的單體成分聚合而成的聚合物的例示化合物，但本發明不限定於該些化合物。下述所示的例示化合物的組成比為莫耳百分比（mol%）。

【0259】 [化 51]



【0260】 [化 52]



【0261】 本發明中，尤佳為使 2,2'-[氧基雙(亞甲基)]雙-2-丙烯酸二甲酯(以下稱為「DM」)、甲基丙烯酸苄酯(以下稱為「BzMA」)、甲基丙烯酸甲酯(以下稱為「MMA」)、甲基丙烯酸(以下稱為「MAA」)及甲基丙烯酸縮水甘油酯(以下稱為「GMA」)進行共聚而成的聚合物。尤佳為 DM：BzMA：MMA：MAA：GMA 的莫耳比為 5～15：40～50：5～15：5～15：20～30。較佳為構成本發明中所用的共聚物的成分的 95 質量%以上為該些成分。另外，聚合物的重量平均分子量較佳為 9000～20000。

本發明中所用的聚合物較佳為重量平均分子量(由凝膠滲透層析(Gel Permeation Chromatography, GPC)法測定的聚苯乙烯

換算值) 爲 $1000 \sim 2 \times 10^5$ ，更佳爲 $2000 \sim 1 \times 10^5$ ，進而佳爲 $5000 \sim 5 \times 10^4$ 。

【0262】 該些聚合物中，側鏈上具有烯丙基或乙烯酯基及羧基的(甲基)丙烯酸系樹脂及日本專利特開 2000-187322 號公報、日本專利特開 2002-62698 號公報中記載的側鏈上具有雙鍵的鹼可溶性樹脂、或日本專利特開 2001-242612 號公報中記載的側鏈上具有醯胺基的鹼可溶性樹脂的膜強度、感度、顯影性的平衡優異，因而較佳。上述聚合物的例子可列舉：戴娜爾 (Dianal) NR 系列 (三菱麗陽股份有限公司製造)、付託瑪 (Photomer) 6173 (含有 COOH 的聚胺基甲酸酯丙烯酸系低聚物 (polyurethane acrylic oligomer))，戴蒙德·沙姆洛克股份有限公司 (Diamond Shamrock Co.Ltd.) 製造)、比斯克 (Biscoat) R-264、KS 抗蝕劑 (KS Resist) 106 (均爲大阪有機化學工業股份有限公司製造)、賽克羅馬 (Cyclomer) P ACA230AA 等賽克羅馬 (Cyclomer) P 系列、普拉克塞 (Placel) CF200 系列 (均爲大賽璐 (Daicel) 化學工業股份有限公司製造)、Ebecryl3800 (大賽璐 (Daicel) UCB 股份有限公司製造) 等。

【0263】 另外，日本專利特公平 7-12004 號公報、日本專利特公平 7-120041 號公報、日本專利特公平 7-120042 號公報、日本專利特公平 8-12424 號公報、日本專利特開昭 63-287944 號公報、日本專利特開昭 63-287947 號公報、日本專利特開平 1-271741 號公報等中記載的含有酸性基的胺基甲酸酯系黏合聚合物或日本專利特

開 2002-107918 號公報中記載的側鏈上具有酸性基及雙鍵的胺基甲酸酯系黏合聚合物由於強度非常優異，故於膜強度的方面有利。

另外，歐洲專利第 993966 號、歐洲專利第 1204000 號、日本專利特開 2001-318463 號公報等中記載的具有酸性基的縮醛改質聚乙烯醇系黏合聚合物亦膜強度優異，因而較佳。

進而，除此以外，聚乙烯基吡咯啉酮或聚環氧乙烷等作為水溶性線性有機聚合物而有用。另外，為了提高硬化皮膜的強度，醇可溶性尼龍或 2,2-雙-(4-羥基苯基)-丙烷與表氯醇的聚醚等亦有用。

【0264】 黏合聚合物的重量平均分子量（由 GPC 法測定的聚苯乙烯換算值）較佳為 5,000 以上，進而佳為 1 萬以上、30 萬以下的範圍，數量平均分子量較佳為 1,000 以上，進而佳為 2,000 以上、25 萬以下的範圍。多分散度（重量平均分子量/數量平均分子量）較佳為 1 以上，進而佳為 1.1 以上、10 以下的範圍。

該些黏合聚合物為無規聚合物、嵌段聚合物、接枝聚合物等均可。

【0265】 黏合聚合物可藉由以前公知的方法來合成。合成時所用的溶劑例如可列舉：四氫呋喃、二氯乙烯（ethylene dichloride）、環己酮、甲基乙基酮、丙酮、甲醇、乙醇、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、2-甲氧基乙基乙酸酯、二乙二醇二甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、1-甲氧基-2-丙基乙酸酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、甲苯、乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、二甲基亞碲、

水等。該些溶劑可單獨使用或混合使用兩種以上。

合成黏合聚合物時所用的自由基聚合起始劑可列舉偶氮系起始劑、過氧化物起始劑等公知的化合物。

【0266】 黏合聚合物可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0267】 硬化膜中可含有黏合聚合物亦可不含黏合聚合物，於含有黏合聚合物的情形時，相對於硬化膜總質量，黏合聚合物的含量較佳為 1 質量%以上、40 質量%以下，更佳為 3 質量%以上、30 質量%以下，進而佳為 4 質量%以上、20 質量%以下。

再者，於硬化膜形成用組成物中含有黏合聚合物的情形，較佳為相對於硬化膜形成用組成物的總固體成分，黏合聚合物成為上述含量。

【0268】 ((J) 界面活性劑)

硬化膜形成用組成物中，就進一步提高塗佈性的觀點而言，亦可添加各種界面活性劑。界面活性劑可使用氟系界面活性劑、非離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑、矽酮系界面活性劑等各種界面活性劑。

【0269】 尤其藉由硬化膜形成用組成物含有氟系界面活性劑，製備成塗佈液時的溶液特性（特別是流動性）進一步提高，故可進一步改善塗佈厚度的均勻性或省液性。

即，於使用含有氟系界面活性劑的硬化膜形成用組成物來進行膜形成的情形時，藉由降低被塗佈面與塗佈液的界面張力，對被塗佈面的濡濕性得到改善，對被塗佈面的塗佈性提高。因此，

即便為以少量的液量來形成幾微米（ μm ）左右的薄膜的情形時，亦可更佳地進行厚度不均小的均勻厚度的膜形成，於此方面而言有效。

【0270】 氟系界面活性劑中的氟含有率較佳為 3 質量%~40 質量%，更佳為 5 質量%~30 質量%，尤佳為 7 質量%~25 質量%。若氟含有率在該範圍內，則氟系界面活性劑於塗佈膜的厚度的均勻性或省液性的方面有效，於硬化膜形成用組成物中的溶解性亦良好。

【0271】 氟系界面活性劑例如可列舉：美佳法（Megafac）F171、美佳法（Megafac）F172、美佳法（Megafac）F173、美佳法（Megafac）F176、美佳法（Megafac）F177、美佳法（Megafac）F141、美佳法（Megafac）F142、美佳法（Megafac）F143、美佳法（Megafac）F144、美佳法（Megafac）R30、美佳法（Megafac）F437、美佳法（Megafac）F475、美佳法（Megafac）F479、美佳法（Megafac）F482、美佳法（Megafac）F554、美佳法（Megafac）F780、美佳法（Megafac）F781（以上為迪愛生（DIC）（股）製造），弗拉德（Fluorad）FC430、弗拉德（Fluorad）FC431、弗拉德（Fluorad）FC171（以上為住友 3M（股）製造），沙福隆（Surflon）S-382、沙福隆（Surflon）SC-101、沙福隆（Surflon）SC-103、沙福隆（Surflon）SC-104、沙福隆（Surflon）SC-105、沙福隆（Surflon）SC1068、沙福隆（Surflon）SC-381、沙福隆（Surflon）SC-383、沙福隆（Surflon）S393、沙福隆（Surflon）KH-40（以上為旭硝子（股）製造），PF636、

PF656、PF6320、PF6520、PF7002（歐諾法（OMNOVA）公司製造）等。

【0272】 非離子系界面活性劑具體可列舉日本專利特開2012-208494 號公報的段落 0553（對應的美國專利申請公開第2012/0235099 號說明書的[0679]）等中記載的非離子系界面活性劑，將該些內容併入至本申請案說明書中。

【0273】 陽離子系界面活性劑具體可列舉日本專利特開2012-208494 號公報的段落 0554（對應的美國專利申請公開第2012/0235099 號說明書的[0680]）中記載的陽離子系界面活性劑，將該些內容併入至本申請案說明書中。

【0274】 陰離子系界面活性劑具體可列舉 W004、W005、W017（裕商（股）公司製造）等。

【0275】 矽酮系界面活性劑例如可列舉：東麗道康寧（Toray Dow-corning）（股）製造的「東麗矽酮（Toray Silicone）DC3PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH7PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）DC11PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH21PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH28PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH29PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH30PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH8400」，邁圖高新材料（Momentive Performance Materials）公司製造的「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」，信越矽酮股份有限公司製造的「KP341」、「KF6001」、「KF6002」，畢克化學（BYK Chemie）公司製造

「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等。

界面活性劑可僅使用一種，亦可組合兩種以上。

【0276】 硬化膜形成用組成物可含有界面活性劑亦可不含界面活性劑，於含有界面活性劑的情形時，相對於硬化膜形成用組成物的總質量，界面活性劑的添加量較佳為 0.001 質量%～2.0 質量%，更佳為 0.005 質量%～1.0 質量%。

【0277】 ((K) 其他添加劑)

進而，對於硬化膜形成用組成物，為了改良硬化皮膜的物性，亦可添加塑化劑或感脂劑等公知的添加劑。

塑化劑例如有鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二-十二烷基酯、三乙二醇二辛酸酯、二甲基二醇鄰苯二甲酸酯、磷酸三甲苯酯 (tricresyl phosphate)、己二酸二辛酯、癸二酸二丁酯、三乙醯基甘油等，於使用黏合聚合物的情形時，可相對於聚合性化合物與黏合聚合物的合計質量而添加 10 質量%以下。

【0278】 <著色層形成步驟>

著色層形成步驟為於硬化膜上形成著色層的步驟。

更具體而言，如圖 2(c) 所示，於硬化膜 20 上形成著色層 21。著色層 21 較佳為可構成本發明的彩色濾光片的畫素的至少一種，且由含有著色劑的硬化性組成物所形成。更具體而言，著色層形成步驟可包括以下步驟：將含有著色劑的硬化性組成物直接或介隔其他層而塗佈於硬化膜上，其後進行乾燥而形成塗佈膜的步驟（塗膜形成步驟）；及實施加熱處理的步驟（後烘烤步驟）。

以下，對使用硬化性組成物的態樣加以詳述。

【0279】 （硬化性組成物）

硬化性組成物可列舉著色光硬化性組成物、或非感光性的著色熱硬化性組成物，就分光特性的觀點而言，著色層較佳為使用非感光性的著色熱硬化性組成物來形成。

【0280】 非感光性的著色熱硬化性組成物含有著色劑及熱硬化性化合物，較佳為總固體成分中的著色劑濃度為 50 質量%以上、小於 100 質量%。

另外，著色光硬化性組成物至少含有著色劑、光硬化性成分，其中「光硬化性成分」為光微影法中通常所用的光硬化性組成物，可使用至少含有黏合樹脂（鹼可溶性樹脂等）、感光性聚合成分（光聚合成成分單體等）、光聚合起始劑等的組成物。

關於著色光硬化性組成物，例如可較佳地應用日本專利特開 2005-326453 號公報的段落編號 0017～段落編號 0064 中記載的事項。

【0281】 （著色劑）

著色層中使用的著色光硬化性組成物或非感光性的著色熱硬化性組成物所含的著色劑並無特別限定，可使用一種以前公知的各種染料或顏料或者混合使用兩種以上。

顏料可列舉以前公知的各種無機顏料或有機顏料。另外，無論是無機顏料還是有機顏料，若考慮到以高透射率為佳，則較佳為使用平均粒徑盡可能小的顏料，若亦考慮到操作性，則上述顏

料的平均粒徑較佳為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 0.1\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 0.05\ \mu\text{m}$ 。

【0282】 可較佳地使用的顏料可列舉以下顏料。但本發明不限定於該些顏料。

顏色索引 (Color Index, C.I.) 顏料黃 11、C.I.顏料黃 24、C.I.顏料黃 108、C.I.顏料黃 109、C.I.顏料黃 110、C.I.顏料黃 138、C.I.顏料黃 139、C.I.顏料黃 150、C.I.顏料黃 151、C.I.顏料黃 154、C.I.顏料黃 167、C.I.顏料黃 180、C.I.顏料黃 185；

C.I.顏料橙 36、C.I.顏料橙 71；

C.I.顏料紅 122、C.I.顏料紅 150、C.I.顏料紅 171、C.I.顏料紅 175、C.I.顏料紅 177、C.I.顏料紅 209、C.I.顏料紅 224、C.I.顏料紅 242、C.I.顏料紅 254、C.I.顏料紅 255、C.I.顏料紅 264；

C.I.顏料紫 19、C.I.顏料紫 23、C.I.顏料紫 32；

C.I.顏料藍 15:1、C.I.顏料藍 15:3、C.I.顏料藍 15:6、C.I.顏料藍 16、C.I.顏料藍 22、C.I.顏料藍 60、C.I.顏料藍 66；

C.I.顏料黑 1

另外，於著色劑為染料的情形時，可均勻地溶解於組成物中而獲得非感光性的熱硬化性著色樹脂組成物。

【0283】 可用作著色劑的染料並無特別限制，可使用以前作為彩色濾光片用而公知的染料。

化學結構可使用：吡唑偶氮系、苯胺基偶氮系、三苯基甲烷系、蒽醌系、蒽吡啶酮系、亞苄基系、氧喹 (oxonol) 系、吡唑并三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、花青系、酚噻嗪系、吡咯并吡唑偶

氮次甲基系、二苯并呋喃系、酞菁系、苯并吡喃系、靛藍系等的染料。

【0284】 本發明的著色熱硬化性組成物的總固體成分中的著色劑含有率並無特別限定，較佳為 50 質量%以上、小於 100 質量%，更佳為 55 質量%以上、90 質量%以下。藉由設定為 50 質量%以上，可獲得作為彩色濾光片的適當的色度。另外，藉由設定為小於 100 質量%，可充分進行光硬化，可抑制作為膜的強度降低。

【0285】 （熱硬化性化合物）

非感光性的著色熱硬化性組成物所含的熱硬化性化合物只要可藉由加熱來進行膜硬化，則並無特別限定，例如可使用具有熱硬化性官能基的化合物。熱硬化性化合物例如較佳為具有選自環氧基、羥甲基、烷氧基甲基及醯氧基甲基中的至少一個基團者。

更佳的熱硬化性化合物可列舉：(a) 環氧化合物；(b) 經選自羥甲基、烷氧基甲基及醯氧基甲基中的至少一個取代基取代的三聚氰胺化合物、胍胺（guanamine）化合物、甘脲（glycoluril）化合物或脲化合物；(c) 經選自羥甲基、烷氧基甲基及醯氧基甲基中的至少一個取代基所取代的苯酚化合物、萘酚化合物或羥基蒽化合物。其中，熱硬化性化合物尤佳為多官能環氧化合物。

著色熱硬化性組成物中的熱硬化性化合物的總含量視原材料而不同，相對於著色熱硬化性組成物的總固體成分（質量），較佳為 0.1 質量%～50 質量%，更佳為 0.2 質量%～40 質量%，尤佳為 1 質量%～35 質量%。

【0286】 著色熱硬化性組成物中，可於不損及本發明效果的範圍內，視需要而調配各種添加物，例如黏合劑、硬化劑、硬化觸媒、溶劑、填充劑、上述以外的高分子化合物、界面活性劑、密接促進劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、抗凝聚劑、分散劑等。

黏合劑大多情況下是於製備顏料分散液時添加，未必為鹼可溶性，只要可溶於有機溶劑中即可，較佳為線性有機高分子聚合物且可溶於有機溶劑中。此種線性有機高分子聚合物可列舉：側鏈上具有羧酸的聚合物，例如日本專利特開昭 59-44615 號、日本專利特公昭 54-34327 號、日本專利特公昭 58-12577 號、日本專利特公昭 54-25957 號、日本專利特開昭 59-53836 號、日本專利特開昭 59-71048 號的各公報中記載般的甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸共聚物、衣康酸共聚物、丁烯酸共聚物、馬來酸共聚物、部分酯化馬來酸共聚物等，另外同樣地於側鏈上具有羧酸的酸性纖維素衍生物有用。

【0287】 該些各種黏合劑中，就耐熱性的觀點而言，較佳為聚羧基苯乙烯系樹脂、聚矽氧烷系樹脂、丙烯酸系樹脂、丙烯醯胺系樹脂、丙烯酸/丙烯醯胺共聚物樹脂，就控制顯影性的觀點而言，較佳為丙烯酸系樹脂、丙烯醯胺系樹脂、丙烯酸/丙烯醯胺共聚物樹脂。

尤其丙烯酸系樹脂較佳為包含選自(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯醯胺等中的單體的共聚物，例如甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸、甲基丙烯酸苄酯/苄基甲基

丙烯醯胺般的各共聚物，KS 抗蝕劑（KS Resist）-106（大阪有機化學工業(股)製造）、賽克羅馬（Cyclomer）P 系列（大賽璐（Daicel）化學工業（股）製造）等。

藉由使著色劑以高濃度分散於該些黏合劑中，可賦予與底層等的密接性，該等亦有助於旋塗、狹縫塗佈時的塗佈面狀。

【0288】 於本發明中，於使用環氧樹脂作為熱硬化性化合物的情形時，較佳為添加硬化劑。環氧樹脂的硬化劑的種類非常多，性質、樹脂與硬化劑的混合物的可用時間、黏度、硬化溫度、硬化時間、發熱等是根據所使用的硬化劑的種類而大不相同，故必須根據硬化劑的使用目的、使用條件、作業條件等來選擇適當的硬化劑。關於硬化劑，於垣內弘編的「環氧樹脂（升晃堂）」第 5 章中有詳細解說。若列舉硬化劑的例子則如下。

以觸媒方式發揮作用的硬化劑有三級胺類、三氟化硼-胺錯合物，以化學計量方式與環氧樹脂的官能基反應的硬化劑有多胺、酸酐等；另外，常溫硬化的硬化劑有二乙三胺、聚醯胺樹脂，中溫硬化的硬化劑的例子有二乙基胺基丙基胺、三(二甲基胺基甲基)苯酚；高溫硬化的例子有鄰苯二甲酸酐、間苯二胺等。另外，若以化學結構的類別來看，則胺類中脂肪族多胺可列舉二乙三胺；芳香族多胺可列舉間苯二胺；三級胺可列舉三(二甲基胺基甲基)苯酚；酸酐可列舉鄰苯二甲酸酐、聚醯胺樹脂、聚硫醚樹脂、三氟化硼-單乙胺錯合物；合成樹脂初期縮合物可列舉酚樹脂，此外可列舉二氰二胺等。

【0289】 該些硬化劑藉由加熱而與環氧基反應，進行聚合，藉此交聯密度提高而硬化。爲了實現薄膜化，黏合劑、硬化劑均較佳爲儘量爲少量，尤其關於硬化劑，較佳爲相對於熱硬化性化合物而設定爲 35 質量%以下、較佳爲 30 質量%以下、進而佳爲 25 質量%以下。

本發明中爲了實現高的著色劑濃度，除了由與硬化劑的反應所致的硬化以外，主要由環氧基彼此的反應所致的硬化有效。因此，亦可不使用硬化劑而使用硬化觸媒。關於硬化觸媒的添加量，能以如下的量來進行硬化：相對於環氧當量爲 150~200 左右的環氧樹脂，以質量基準計而爲 1/10~1/1000 左右，較佳爲 1/20~1/500 左右，更佳爲 1/30~1/250 左右的少許量。

【0290】 著色熱硬化性組成物能以溶解於各種溶劑中的溶液的形式使用。溶劑只要滿足各成分的溶解性或著色熱硬化性組成物的塗佈性，則基本上無特別限定。

另外，爲了提高顏料的分散性，可添加分散劑。分散劑可適當選定使用公知者，例如可列舉陽離子系界面活性劑、氟系界面活性劑、高分子分散劑等。

該些分散劑可使用多種化合物，例如可列舉：酞菁衍生物（市售品爲埃夫卡（EFKA）-745（埃夫卡（EFKA）公司製造））、索努帕斯（Solsperse）5000（日本路博潤（Lubrizol）公司製造）、有機矽氧烷聚合物 KP341（信越化學工業（股）製造），（甲基）丙烯酸系（共）聚合物波利弗洛（Polyflow）No.75、波利弗洛

(Polyflow) No.90、波利弗洛 (Polyflow) No.95 (共榮社化學 (股) 製造)，W001 (裕商 (股) 製造) 等陽離子系界面活性劑；聚氧伸乙基月桂基醚、聚氧伸乙基硬脂基醚、聚氧伸乙基油基醚、聚氧伸乙基辛基苯基醚、聚氧伸乙基壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、山梨醇酐脂肪酸酯等非離子系界面活性劑；W004、W005、W017 (裕商 (股) 製造) 等陰離子系界面活性劑；埃夫卡 (EFKA)-46、埃夫卡 (EFKA)-47、埃夫卡 (EFKA)-47EA、埃夫卡 (EFKA) 聚合物 100、埃夫卡 (EFKA) 聚合物 400、埃夫卡 (EFKA) 聚合物 401、埃夫卡 (EFKA) 聚合物 450 (以上為森下產業 (股) 製造)，迪斯帕艾德 (Disperse aid) 6、迪斯帕艾德 (Disperse aid) 8、迪斯帕艾德 (Disperse aid) 15、迪斯帕艾德 (Disperse aid) 9100 (聖諾普科 (Sannopco) (股) 製造) 等高分子分散劑；索努帕斯 (Solsperser) 3000、索努帕斯 (Solsperser) 5000、索努帕斯 (Solsperser) 9000、索努帕斯 (Solsperser) 12000、索努帕斯 (Solsperser) 13240、索努帕斯 (Solsperser) 13940、索努帕斯 (Solsperser) 17000、索努帕斯 (Solsperser) 24000、索努帕斯 (Solsperser) 26000、索努帕斯 (Solsperser) 28000 等各種索努帕斯 (Solsperser) 分散劑 (日本路博潤 (Lubrizol) 公司製造)；艾迪科普羅尼克 (Adeka Pluronic) L31、艾迪科普羅尼克 (Adeka Pluronic) F38、艾迪科普羅尼克 (Adeka Pluronic) L42、艾迪科普羅尼克 (Adeka Pluronic) L44、艾迪科普羅尼克 (Adeka Pluronic) L61、艾迪科普羅尼克 (Adeka Pluronic) L64、艾迪科普羅尼克

(Adeka Pluronic) F68、艾迪科普羅尼克 (Adeka Pluronic) L72、艾迪科普羅尼克 (Adeka Pluronic) P95、艾迪科普羅尼克 (Adeka Pluronic) F77、艾迪科普羅尼克 (Adeka Pluronic) P84、艾迪科普羅尼克 (Adeka Pluronic) F87、艾迪科普羅尼克 (Adeka Pluronic) P94、艾迪科普羅尼克 (Adeka Pluronic) L101、艾迪科普羅尼克 (Adeka Pluronic) P103、艾迪科普羅尼克 (Adeka Pluronic) F108、艾迪科普羅尼克 (Adeka Pluronic) L121、艾迪科普羅尼克 (Adeka Pluronic) P-123 (旭電化 (股) 製造) 及伊索耐特 (Isonet) S-20 (三洋化成 (股) 製造)。

分散劑可單獨使用，另外亦可組合使用兩種以上。

通常相對於顏料 100 質量份，分散劑於著色熱硬化性組成物中的添加量較佳為 0.1 質量份～50 質量份左右。

【0291】 本發明的著色熱硬化性組成物中，視需要可進一步添加各種添加劑。各種添加物的具體例例如可列舉上述日本專利特開 2005-326453 號公報中記載的各種添加劑。

【0292】 本發明的著色層例如可將上述著色熱硬化性組成物塗佈於硬化膜上並加以乾燥而形成。具體而言，例如可藉由旋轉塗佈、狹縫塗佈、流延塗佈、輥式塗佈等塗佈方法將著色熱硬化性組成物塗佈於硬化膜上而形成著色層。

著色層的具體厚度較佳為 $0.005\ \mu\text{m}$ ～ $0.9\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.05\ \mu\text{m}$ ～ $0.8\ \mu\text{m}$ ，進而佳為以 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $0.7\ \mu\text{m}$ 的厚度來製作著色層。

【0293】 著色層形成步驟較佳為更包括加熱步驟 (亦可為後烘烤

步驟)。具體而言，可將著色熱硬化性組成物塗佈於支撐體上而形成塗佈膜後，藉由加熱步驟使該塗佈膜熱硬化而形成著色層。

加熱步驟可與塗佈後的乾燥同時進行，另外亦可於塗佈乾燥後另設置熱硬化的步驟。加熱步驟可使用烘箱、熱板等公知的加熱裝置，於較佳為 $130^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、更佳為 $150^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ 、尤佳為 $170^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ 的條件下，於較佳為 10 秒鐘 $\sim$ 3 小時、更佳為 30 秒鐘 $\sim$ 2 小時、尤佳為 60 秒鐘 $\sim$ 60 分鐘的範圍內進行。其中，若考慮到製造，則硬化所需要的時間越短越好。

【0294】 <光阻層形成步驟>

光阻層形成步驟為於上述著色層上形成光阻層的步驟。

更具體而言，如圖 2 (d) 所示，於著色層形成步驟中形成著色層 21 後，於該著色層 21 上進一步形成光阻層 22 (感光性樹脂層)。

【0295】 光阻層的形成方法並無特別限制，較佳為於著色層上塗佈正型或負型的感光性樹脂組成物並使其乾燥而形成光阻層。另外，光阻層的形成時，較佳為進一步進行預烘烤處理。

以下，對上述較佳的光阻層的形成方法加以詳述。

【0296】 關於正型或負型的感光性樹脂組成物，例如可將日本專利特開 2007-11324 號公報的段落編號 0112 $\sim$ 段落編號 0117 中記載的事項較佳地應用於本發明中。

【0297】 關於感光性樹脂組成物的塗佈方法，可較佳地使用上述塗佈方法。另外，感光性樹脂層的具體厚度較佳為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 3$

μm ，更佳為 $0.1\ \mu\text{m}\sim 2.5\ \mu\text{m}$ ，進而佳為以 $0.15\ \mu\text{m}\sim 2\ \mu\text{m}$ 的厚度來形成感光性樹脂層。

【0298】 正型感光性樹脂組成物可使用適於感應紫外線（g 射線、i 射線）、包含準分子雷射等的遠紫外線、電子束、離子束及 X 射線等放射線的正型光阻用的正型抗蝕劑組成物。放射線中，根據本發明的目的，對感光性樹脂層進行曝光的放射線較佳為 g 射線、i 射線，其中較佳為 i 射線曝光。

【0299】 本發明的彩色濾光片的製造方法中，將由光阻層所形成的抗蝕劑圖案作為遮罩，於後述蝕刻步驟中進行蝕刻處理，藉此可將著色層形成為所需形狀（例如矩形）。

【0300】 <圖案形成步驟>

圖案形成步驟為將上述所製作的光阻層以圖案狀去除，藉此於著色層上形成抗蝕劑圖案的步驟。

更具體而言，如圖 2(e) 所示，將光阻層 22 以所需圖案、例如與於硬化膜 20 上形成有包含與著色層 21 為不同顏色的第 2 著色層的區域相對應的圖案狀進行曝光，利用顯影液進行顯影，形成作為蝕刻用遮罩發揮功能的抗蝕劑圖案 24（光阻圖案）。

藉由圖案形成步驟，成為第 1 著色層的著色層 21 的表面（含有金屬氧化物粒子的硬化膜 20 與著色層 21 相對向之側的相反側之面）以圖案狀而露出。另一方面，著色層 21 中，於含有金屬氧化物粒子的硬化膜 20 上形成第 2 著色層的區域以外的區域成為由抗蝕劑圖案 24 所被覆的狀態。

於圖案形成步驟後，實施蝕刻等各步驟，以圖案狀形成著色層 21，再次藉由各步驟而於含有金屬氧化物粒子的硬化膜 20 上形成第 2 著色層，藉此除了由進行蝕刻而以圖案狀形成的著色層 21 所構成的畫素以外，進一步形成另一種畫素。

【0301】 成為遮罩材料的抗蝕劑圖案 24 可進行微細化，且具有矩形性，故可微細地且以矩形來形成彩色濾光片的各畫素。

光阻層 22 的曝光是藉由以下方式來進行：介隔既定（圖像狀）的遮罩圖案，利用 g 射線、h 射線、i 射線等、較佳為 i 射線對正型或負型的感光性樹脂組成物實施曝光。

顯影液只要不對含有著色劑的著色層 21 造成影響，且將正型抗蝕劑的曝光部及負型抗蝕劑的未硬化部溶解，則可任意使用。具體而言，可使用各種有機溶劑的組合或鹼性的水溶液。

【0302】 <蝕刻步驟>

蝕刻步驟為將抗蝕劑圖案作為蝕刻遮罩，藉由使用蝕刻氣體的乾式蝕刻法來對著色層進行蝕刻的步驟。

更具體而言，如圖 2（f）所示，藉由使用蝕刻氣體的乾式蝕刻法（例如電漿蝕刻處理等。乾式蝕刻法的代表例已知有日本專利特開昭 59-126506 號、日本專利特開昭 59-46628 號、日本專利特開昭 58-9108 號、日本專利特開昭 58-2809 號、日本專利特開昭 57-148706 號、日本專利特開昭 61-41102 號等公報中記載般的方法），將未由抗蝕劑圖案 24 所覆蓋的著色層 21 去除，形成圖案狀的著色層。換言之，以藉由圖案形成步驟所形成的抗蝕劑圖案 24

狀來形成硬化膜露出部 26。

【0303】 蝕刻步驟中所用的蝕刻氣體的種類並無特別限制，就可將藉由乾式蝕刻法所去除的著色層部分（被蝕刻部分）加工成矩形的觀點而言，較佳為至少含有至少一種氟系氣體。

氟系氣體可使用公知的氟系氣體，較佳為下述式（I）所表示的氟系化合物的氣體。



式中，n 表示 1～6，m 表示 0～13，l 表示 1～14。

式(I)所表示的氟系氣體例如可列舉選自由 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_2F_4 、 C_4F_8 、 C_4F_6 、 C_5F_8 及 CHF_3 所組成的組群中的至少一種。氟系氣體亦可自上述組群中組合使用兩種以上的氣體。

【0304】 進而，就維持被蝕刻部分的矩形性的觀點而言，氟系氣體較佳為選自由 CF_4 、 C_2F_6 、 C_4F_8 及 CHF_3 所組成的組群中的至少一種，更佳為 CF_4 及/或 C_2F_6 ，尤佳為 CF_4 。

【0305】 蝕刻氣體更佳為混合氧氣。該混合氣體中的氟系氣體與氧氣的含有比率（氟系氣體/氧氣）較佳為以流量比計而設定為 2/1～8/1。藉由設定為該範圍內，可防止蝕刻處理時的蝕刻產物對抗蝕劑圖案 24 側壁的附著，於後述抗蝕劑圖案去除步驟中，抗蝕劑圖案 24 的剝離變容易。其中，尤其就維持被蝕刻部分的矩形性並且防止蝕刻產物對抗蝕劑圖案 24 側壁的再附著的方面而言，氟系

氣體與氧氣的含有比率較佳為 $2/1 \sim 6/1$ ，尤佳為 $3/1 \sim 5/1$ 。

【0306】 另外，就維持蝕刻電漿的分壓控制穩定性及被蝕刻形狀的垂直性的觀點而言，混合氣體較佳為除了氟系氣體及氧氣以外，更含有選自由氦 (He)、氖 (Ne)、氩 (Ar)、氪 (Kr)、氙 (Xe) 等稀有氣體 (rare gas) 及含有氯原子、氟原子、溴原子等鹵素原子的鹵素系氣體 (例如 CCl_4 、 CClF_3 、 AlF_3 、 AlCl_3 等)、 N_2 、CO 及 CO_2 所組成的組群中的至少一種作為其他氣體，更佳為含有選自由 Ar、He、Kr、 N_2 及 Xe 所組成的組群中的至少一種，進而佳為含有選自由 He、Ar 及 Xe 所組成的組群中的至少一種。

其中，於可維持蝕刻電漿的分壓控制穩定性及被蝕刻形狀的垂直性的情形時，混合氣體亦可僅包含氟系氣體及氧氣。

混合氣體中，除了氟系氣體及氧氣以外可含有的其他氣體的含量較佳為以將氧氣設定為 1 時的流量比計而為 25 以下，更佳為 10 以上、20 以下，尤佳為 14 以上、18 以下。

【0307】 為了盡可能抑制對硬化膜 20 的損傷，較佳為自乾式蝕刻處理的開始經過下述既定的處理時間後結束乾式蝕刻處理。

關於乾式蝕刻處理時間的算出方法，算出蝕刻步驟中的蝕刻速率 (nm/min.)，根據所算出的蝕刻速率來算出蝕刻所需要的處理時間。蝕刻速率例如可藉由採取蝕刻時間與殘膜的關係來算出。

關於蝕刻處理時間，較佳為於 10 分鐘以內進行蝕刻處理，更佳為於 7 分鐘以內進行處理。

蝕刻步驟中的腔室的內部壓力較佳為 $2.0 \text{ Pa} \sim 6.0 \text{ Pa}$ ，更佳為

4.0 Pa $\sim$ 5.0 Pa，藉由腔室的內部壓力為上述範圍，圖案的矩形性變良好，可抑制因蝕刻而生成的側壁保護膜對光阻的附著。腔室的內部壓力例如可藉由適當控制蝕刻氣體的流量及腔室的減壓度來調整。

【0308】 另外，蝕刻步驟中，基板 1a 的溫度較佳為 30℃ 以上、100℃ 以下。藉此，可進一步抑制蝕刻處理時的蝕刻產物對抗蝕劑圖案 24 側壁的附著，可使後述抗蝕劑圖案去除步驟中的抗蝕劑圖案 24 的剝離更容易。其中，就維持被蝕刻部分的矩形性、及抑制蝕刻產物對抗蝕劑圖案 24 側壁的再附著的觀點而言，更佳為 30℃ $\sim$ 80℃，尤佳為 40℃ $\sim$ 60℃。

於蝕刻步驟中，例如藉由將晶圓台（wafer stage）的溫度控制為 30℃ 以上、100℃ 以下，可將基板 1a 的溫度設定為 30℃ 以上、100℃ 以下。

【0309】 蝕刻步驟中的乾式蝕刻的條件視著色層 21 的材質或層厚等而不同，以下對上述條件以外的較佳條件加以說明。

混合氣體的氣體流量較佳為 1500 mL/min（0℃、1013 hPa）以下，更佳為 500 mL/min $\sim$ 1000 mL/min（0℃、1013 hPa）。

高頻可自 400 kHz、60 MHz、13.56 MHz、2.45 GHz 等中選擇，能以 50 W $\sim$ 2000 W，較佳為 100 W $\sim$ 1000 W 的射頻（Radio Frequency，RF）功率進行處理。

源功率（source power）（RF）與偏壓的關係較佳為 RF 功率/天線偏壓/基板偏壓（晶圓偏壓）分別為 600 W $\sim$ 1000 W/300 W $\sim$

500 W/150 W~250 W，更佳為 700 W~900 W/350 W~450 W/200 W。

【0310】 另外，如上所述，蝕刻步驟較佳為使用含有氟系氣體的蝕刻氣體對著色層的一部分或全部進行蝕刻的步驟，上述蝕刻步驟亦可包含蝕刻條件不同的二階段以上的蝕刻步驟。例如，亦可包含使用不同的蝕刻氣體的蝕刻步驟。更具體而言，使用含有氟系氣體的蝕刻氣體來進行著色層的蝕刻（第 1 蝕刻步驟），於含有金屬氧化物粒子的硬化膜完全露出之前停止蝕刻，進而利用不同的氣體（例如含有氮氣與氧氣的混合氣體）來實施第 2 蝕刻。

以下，對第 2 蝕刻中使用的氣體為含有氮氣與氧氣的混合氣體的情形加以詳述。

【0311】 以前，於將著色層 21 以圖案狀去除的蝕刻步驟中，若僅使用第 1 混合氣體來進行蝕刻處理直至位於硬化膜 20 下方的由平坦化層 10 等所形成的成為支撐體的基板 1a 露出為止，則有產生支撐體損傷的傾向。另外，所產生的支撐體損傷尤其於實施過蝕刻處理的情形時顯著。相對於此，藉由使用與第 1 蝕刻步驟中所用的第 1 混合氣體不同的含有氮氣與氧氣的第 2 混合氣體來進行第 2 蝕刻步驟，可實現使支撐體損傷的產生得到抑制的蝕刻加工。

另外，藉由進行使用含有氮氣與氧氣的第 2 混合氣體的第 2 蝕刻步驟，可將於第 1 蝕刻步驟時形成於抗蝕劑圖案 24 的表層上的由電漿所引起的變質層去除。藉此，可於此後的抗蝕劑圖案去

除步驟中更容易地進行利用剝離液或溶劑的抗蝕劑圖案 24 的剝離。

【0312】 進而，形成於基板 1a 的平坦化層 10 上的硬化膜 20 對於第 2 混合氣體的蝕刻速率低，因此僅稍許受到蝕刻，且對硬化膜 20 下的支撐體的損傷得到抑制。

第 2 蝕刻步驟中使用的第 2 混合氣體含有氮氣與氧氣，亦可於不損及本發明效果的範圍內含有氟系氣體。氟系氣體的含有比率（氟系氣體/氧氣）較佳為以流量比計而為 5%以下，尤佳為不含氟系氣體。藉由氟系氣體的含量為上述範圍，可更有效地抑制支撐體的損傷。

【0313】 第 2 混合氣體中的氮氣與氧氣的含有比率（氮氣/氧氣）較佳為以流量比計而設定為 10/1～3/1。藉由設定為上述範圍內，可更有效地抑制蝕刻處理時的蝕刻產物對抗蝕劑圖案 24 側壁的附著，可使後述抗蝕劑圖案去除步驟中的抗蝕劑圖案 24 的剝離更容易。關於上述含有比率，就維持被蝕刻部分的矩形性、及防止蝕刻產物對抗蝕劑圖案 24 側壁的再附著的觀點而言，20/1～3/1 為較佳範圍，更佳為 15/1～4/1，尤佳為 10/1～5/1。

就維持蝕刻電漿的分壓控制穩定性及被蝕刻形狀的垂直性的觀點而言，第 2 混合氣體較佳為除了氮氣及氧氣以外，更含有選自由氦（He）、氖（Ne）、氬（Ar）、氪（Kr）及氙（Xe）所組成的組群中的至少一種氣體作為其他氣體，更佳為含有選自由 He、Ar 及 Xe 所組成的組群中的至少一種氣體。

【0314】 其中，於可維持蝕刻電漿的分壓控制穩定性及被蝕刻形狀的垂直性的情形時，上述第 2 混合氣體可僅包含氮氣及氧氣。

第 2 混合氣體中，除了氮氣及氧氣以外可更含有的其他氣體的含量較佳為以將氧氣設定為 1 時的流量比計而為 25 以下，較佳為 5 以上、20 以下，尤佳為 8 以上、12 以下。

【0315】 第 2 蝕刻步驟中，例如可自將第 1 蝕刻步驟中殘存的著色層 21 去除的乾式蝕刻處理開始，經過與第 1 蝕刻步驟同樣地算出的處理時間後結束乾式蝕刻處理。另外，亦可藉由端點（end point）檢測來管理將殘存的著色層 21 去除的乾式蝕刻處理時間。於第 2 蝕刻步驟中，較佳為藉由端點檢測來管理去除著色層 21 的乾式蝕刻處理時間。

蝕刻處理時間較佳為 10 分鐘以內，更佳為於 7 分鐘以內進行處理。

【0316】 第 2 蝕刻步驟的腔室的內部壓力較佳為 1.0 Pa～5.0 Pa，更佳為 2.0 Pa～4.0 Pa。

可於滿足上述混合氣體的混合比率及腔室的內部壓力的條件下，於不損及圖案的矩形性的情況下更高效地形成使支撐體損傷的產生得到抑制的圖案。

第 2 蝕刻步驟的源功率（RF）與偏壓的關係較佳為 RF 功率/天線偏壓/基板偏壓分別為 400 W～800 W/50 W～200 W/100 W～300 W，更佳為 500 W～700 W/100 W～150 W/200 W～300 W。

關於第 2 蝕刻處理步驟中的蝕刻處理時的支撐體溫度及其他

條件，可較佳地應用第 1 蝕刻處理步驟中說明的事項。

【0317】 第 2 蝕刻步驟較佳為更包括過蝕刻處理步驟。藉由使用第 2 混合氣體的乾式蝕刻將著色層 21 去除，形成硬化膜露出部 26 後，進而使用第 2 混合氣體來進行過蝕刻處理，由此可於維持圖案的矩形性的狀態下高效地去除殘存的蝕刻殘渣，且可更有效地抑制支撐體損傷的產生。

過蝕刻處理較佳為設定過蝕刻時間來進行。過蝕刻時間可任意設定，就維持抗蝕劑圖案 24 的耐蝕刻性及被蝕刻圖案的矩形性的方面而言，過蝕刻時間較佳為第 1 蝕刻步驟中的蝕刻處理時間（ t_1 ）與第 2 蝕刻步驟中的蝕刻處理時間（ t_2 ）的合計處理時間（ t_1+t_2 ）的 30%以下，更佳為 5%~25%，尤佳為 15%~20%。

【0318】 <抗蝕劑圖案去除步驟>

抗蝕劑圖案去除步驟為將上述蝕刻步驟後殘存的抗蝕劑圖案去除的步驟。

更具體而言，如圖 2（g）所示，蝕刻處理結束後，藉由專用的剝離液或溶劑將遮罩的抗蝕劑圖案 24 調整為可去除的狀態，使用清洗水去除。

再者，本發明中，藉由應用含有金屬氧化物粒子的硬化層，可於抗蝕劑圖案 24 的剝離時充分抑制彩色濾光片（經圖案化的著色層）的剝落而去除抗蝕劑圖案 24。

【0319】 於抗蝕劑圖案 24 上賦予剝離液或溶劑而調整為可去除的狀態時，例如可列舉：將剝離液或溶劑至少賦予至抗蝕劑圖案

24 上，並使其停滯既定時間的浸置顯影步驟。使剝離液或溶劑停滯的時間並無特別限制，較佳為幾十秒鐘至幾分鐘。

使用清洗水來去除抗蝕劑圖案 24 時，例如自噴霧式或噴淋式的噴射噴嘴對抗蝕劑圖案 24 噴射清洗水，將抗蝕劑圖案 24 去除。清洗水可較佳地使用純水。

【0320】 噴射噴嘴可列舉：於其噴射範圍內包含整個支撐體的噴射噴嘴、或為可動式的噴射噴嘴且其可動範圍包含整個支撐體的噴射噴嘴。於噴射噴嘴為可動式的情形時，可於去除抗蝕劑圖案 24 的步驟中自基板 1a 中心部起至基板 1a 端部為止移動 2 次以上來噴射清洗水，由此更有效地去除抗蝕劑圖案 24。

【0321】 剝離液通常含有有機溶劑，亦可更含有無機溶劑。有機溶劑例如可列舉：烴系化合物、鹵化烴系化合物、醇系化合物、醚或縮醛系化合物、酮或醛系化合物、酯系化合物、多元醇系化合物、羧酸或其酸酐系化合物、酚系化合物、含氮化合物、含硫化合物或含氟化合物。

剝離液較佳為含有含氮化合物，更佳為含有非環狀含氮化合物及環狀含氮化合物。

非環狀含氮化合物較佳為具有羥基的非環狀含氮化合物。具體而言，例如可列舉：單異丙醇胺、二異丙醇胺、三異丙醇胺、N-乙基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、N-丁基乙醇胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等，較佳為單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺，更佳為單乙醇胺（ $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ）。

環狀含氮化合物可列舉：異喹啉、咪唑、N-乙基嗎啉、 ϵ -己內
 醯胺、喹啉、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮
 (1,3-dimethyl-2-imidazolidinone)、 α -甲基吡啶、 β -甲基吡啶、 γ -
 甲基吡啶、2-甲基哌啶、3-甲基哌啶、4-甲基哌啶、哌嗪、哌啶、
 吡嗪、吡啶、吡咯啶、N-甲基-2-吡咯啶酮、N-苯基嗎啉、2,4-二
 甲吡啶、2,6-二甲吡啶等，較佳為 N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙基嗎
 啉，更佳為 N-甲基-2-吡咯啶酮 (NMP)。

【0322】 剝離液較佳為含有非環狀含氮化合物與環狀含氮化合
 物，其中，更佳為含有作為非環狀含氮化合物的選自單乙醇胺、
 二乙醇胺及三乙醇胺中的至少一種與作為環狀含氮化合物的選自
 N-甲基-2-吡咯啶酮及 N-乙基嗎啉中的至少一種，進而佳為含有單
 乙醇胺與 N-甲基-2-吡咯啶酮。

相對於剝離液 100 質量份，理想的是非環狀含氮化合物的含
 量為 9 質量份以上、11 質量份以下，且環狀含氮化合物的含量為
 65 質量份以上、70 質量份以下。

另外，剝離液較佳為以純水將非環狀含氮化合物與環狀含氮
 化合物的混合物稀釋而成。

【0323】 剝離抗蝕劑圖案 24 後，於硬化膜露出部 26 上形成與已
 形成的著色層不同的著色層，藉此製造 2 種顏色的彩色濾光片，
 進而若於 2 種顏色的彩色濾光片上再次形成光阻層形成步驟，並
 同樣地重複圖案形成步驟、蝕刻步驟及抗蝕劑圖案去除步驟，則
 形成多色的彩色濾光片。

【0324】 如以上所說明，根據本發明的彩色濾光片的製造方法，於支撐體上形成含有一次粒徑為 1 nm～100 nm 的金屬氧化物粒子的硬化膜，於蝕刻步驟中使用蝕刻氣體進行乾式蝕刻處理，將著色層蝕刻而形成圖案狀的著色層，藉此可於抗蝕劑圖案剝離時抑制著色層的圖案剝落，非常有用。

利用本發明的製造方法所製作的彩色濾光片可用於液晶顯示元件或電荷耦合元件（Charge Coupled Device，CCD）等固體攝像元件中，特別適於超過 100 萬畫素般的高解析度的 CCD 元件或互補式金屬氧化物半導體（Complementary Metal-Oxide-Semiconductor，CMOS）等。本發明的彩色濾光片例如可用作配置於構成 CCD 的各畫素的受光部與用以聚光的微透鏡之間的彩色濾光片。

[實施例]

【0325】 以下，藉由實施例對本發明加以具體說明，但本發明不受該些實施例的限定。

再者，於以下各步驟中，於進行使用市售處理液的處理的情形時，只要無特別說明，則依照製造廠商（maker）指定的方法來進行各處理。

另外，後述實施例中的「份」是指「質量份」。

【0326】 <實施例 1>

[金屬氧化物微粒子分散液（分散組成物）的製備]

對於下述組成的混合液，使用壽工業股份有限公司製造的

Ultra Apex Mill 作為循環式分散裝置（珠磨機），如以下般進行分散處理，獲得二氧化鈦分散液作為分散組成物。

～組成～

・二氧化鈦（石原産業（股）製造，TTO-51（C））

結晶型：金紅石，TiO₂%：79%～85%，經 Al₂O₃ 及硬脂酸進行了表面處理，比表面積為 50 m²/g～60 m²/g，一次粒徑為 10 nm～30 nm，吸油量為 24 g/100 g～30 g/100 g

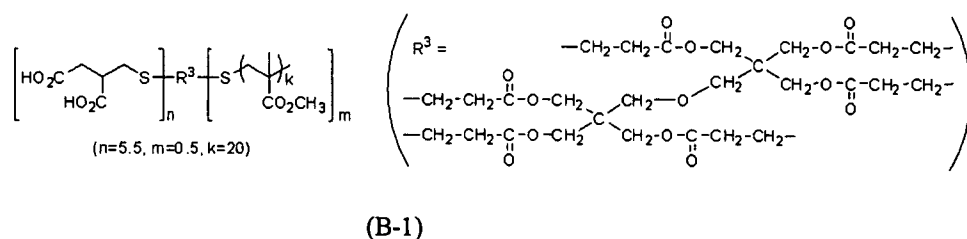
・分散劑（高分子分散劑（B））B-1（30質量％溶液）

: 133.3 份

·丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)

: 284.9 份

【0327】 [化 53]

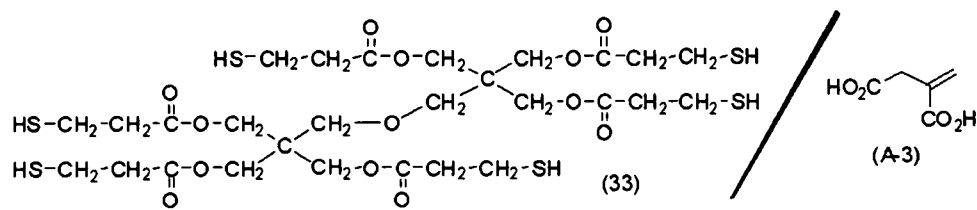


【0328】 再者，上述分散劑（B-1）是依據日本專利特開 2007-277514 號公報的段落[0266]～段落[0348]中記載的合成方法來合成。具體如下。

使二季戊四醇六(3-巰基丙酸酯)[(33)；堺化學工業(股)製造]100 份及下述具有吸附部位且具有碳-碳雙鍵的化合物(A-3) 91.38 份溶解於 1-甲氧基-2-丙醇 446.6 份中，於氮氣流下加熱至

90℃。於其中添加二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)[V-601，和光純藥工業（股）製造]0.81 份並加熱 2 小時。進而，添加 V-601 0.81 份，於氮氣流下於 90℃ 下反應 2 小時。冷卻至室溫為止，藉此獲得硫醇化合物的 30 質量%溶液。

【0329】 [化 54]



【0330】 將上述硫醇化合物的 30 質量%溶液 499.57 份及甲基丙烯酸甲酯（M-1）100.13 份的混合溶液於氮氣流下加熱至 90℃。於其中用 2 小時滴加將二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)[V-601，和光純藥工業（股）製造]0.681 份溶解於丙二醇 1-單甲醚 2-乙酸酯 72.73 份中所得的溶液，繼而於 90℃ 下加熱 2 小時。進而添加 V-601 0.230 份，於氮氣流下於 90℃ 下反應 2 小時，再次添加 V-601 0.230 份，於氮氣流下於 90℃ 下反應 2 小時。其後，添加丙二醇 1-單甲醚 2-乙酸酯 160.9 份，冷卻至室溫為止，藉此獲得上述所示的分散劑（高分子分散劑（B））B-1（B-1：聚苯乙烯換算的重量平均分子量為 3300，酸值為 241 mgKOH/g）的 30 質量%溶液。

【0331】 另外，分散裝置是於以下條件下運轉。

·珠粒粒徑：φ0.05 mm



- 珠粒填充率：75 體積%
- 周速：10 m/sec
- 泵供給量：10 kg/h
- 冷卻水：自來水
- 珠磨機環狀通路內容積：0.15 L
- 進行分散處理的混合液量：0.44 kg

【0332】 開始分散後，以 30 分鐘為間隔（1 次的時間）來進行平均粒徑的測定。

平均粒徑隨著分散時間（次數）而減少，其變化量逐漸變少。於將分散時間延長 30 分鐘時的一次粒徑的變化達到 5 nm 以下的時刻結束分散。再者，該分散液中的二氧化鈦粒子的一次粒徑為 40 nm。

再者，二氧化鈦的一次粒徑是藉由以下方式而獲得：利用丙二醇單甲醚乙酸酯將含有二氧化鈦的混合液或分散液稀釋至 80 倍，對所得的稀釋液使用動態光散射法來進行測定。該測定中，將一次粒徑設定為使用日機裝股份有限公司製造的 Microtrac UPA-EX150 進行測定所得的數量平均粒徑。

【0333】 [硬化膜形成用組成物的製備]

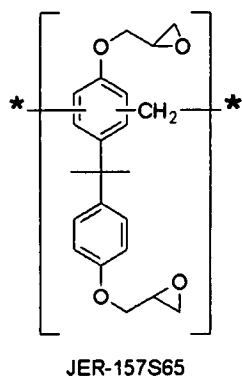
使用上述所得的金屬氧化物微粒子分散液（分散組成物），以成為以下組成的方式將各成分混合而獲得硬化膜形成用組成物。

～硬化膜形成用組成物的組成～

- 上述所製備的二氧化鈦分散液（分散組成物） ...82.00 份

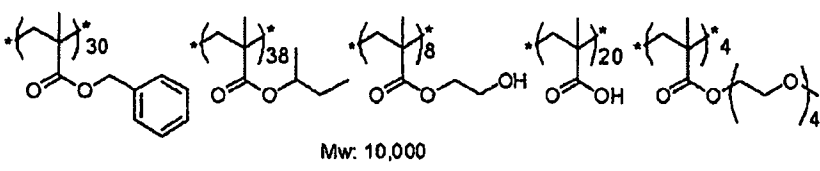
- 聚合性化合物：JER-157S65（三菱化學（股）製造）（聚合性化合物（C））...3.70 份
- 黏合聚合物 M-1（黏合聚合物（I））...0.44 份
- （下述 M-1；重量平均分子量（Mw）及共聚合比（重量比）如下）
- 界面活性劑 美佳法（Megafac）F-781（界面活性劑（J））...0.03 份
- 對甲氧基苯酚（聚合抑制劑（H））...0.01 份
- 丙二醇單甲醚乙酸酯...13.82 份

【0334】 [化 55]



【0335】 [化 56]

黏合聚合物M-1



【0336】 作為硬化膜形成步驟，利用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）製造，ACT-8）將上述硬化膜形成用組成物塗佈於矽晶圓上。使用熱板於 230℃ 下進行 10 分鐘加熱，形成膜厚為 0.4 μm 的硬化膜。再者，於硬化膜中含有一次粒徑為 40 nm 的二氧化鈦。

作為著色層形成步驟，利用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）製造，ACT-8）於硬化膜上以形成膜厚為 0.8 μm 的塗佈膜的方式塗佈含有顏料的熱硬化性組成物（著色熱硬化性組成物）（富士膠片電子材料（FUJIFILM Electronic Materials）公司製造的 SG-5000L）。使用熱板於 220℃ 下進行 5 分鐘加熱，使塗佈膜硬化而形成著色層 21。由含有顏料的熱硬化性組成物（著色熱硬化性組成物）所形成的著色層的膜厚為 0.6 μm 。

【0337】 作為光阻層形成步驟，利用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）製造，ACT-8）於上述 SG-5000L 上塗佈正型光阻「FHi622BC」（富士膠片電子材料（FUJIFILM Electronic Materials）公司製造），於 100℃ 下進行 2 分鐘的加熱處理，以膜厚成為 0.8 μm 的方式形成光阻層。

作為圖案形成步驟，利用 i 射線步進機（佳能（Canon）（股）製造，FPA3000i5+）對與紅色（RED）的濾光片陣列相對應的區域進行 350 mJ/cm^2 的圖案曝光，於 110℃ 下實施 1 分鐘的加熱處理後，利用顯影液「FHD-5」（富士軟片電子材料（FUJIFILM Electronic Materials）公司製造）進行 1 分鐘的顯影處理後，於 110℃

下實施 2 分鐘的後烘烤處理，將應形成紅色（RED）的濾光片陣列的區域的光阻去除，形成尺寸為 $1.4\ \mu\text{m} \times 1.4\ \mu\text{m}$ 的島狀圖案（island pattern）（抗蝕劑圖案）。

【0338】 作為蝕刻步驟，利用乾式蝕刻裝置（日立高新技術（Hitachi-High technologies）公司製造，U-621），將 RF 功率設定為 800 W、天線偏壓設定為 400 W、晶圓偏壓設定為 200 W、腔室的內部壓力設定為 4.0 Pa、基板溫度設定為 50°C 、混合氣體的氣體種類及流量設定為 CF_4 為 200 mL/min.、 O_2 為 50 mL/min.、Ar 為 800 mL/min.，實施 111 秒鐘的蝕刻處理。

蝕刻條件下的 SG-5000L 的蝕刻速率為 326 nm/min，且著色層的削去量為 603 nm。因此，於蝕刻步驟中，由 SG-5000L 形成的著色層被全部去除。

【0339】 作為抗蝕劑圖案去除步驟，使用光阻剝離液「MS-230C」（富士軟片電子材料（FUJIFILM Electronic Materials）公司製造）實施 120 秒鐘的剝離處理，進行抗蝕劑圖案的去除。

依照以上順序來形成彩色濾光片圖案，製作單色的彩色濾光片。

【0340】 （剝落評價）

對於上述所製作的彩色濾光片，利用應用材料技術（Applied Materials technology）公司製造的缺陷檢查裝置 ComPLUS3 來檢查圖案剝落的產生數量，對缺陷部分進行檢測，自該些缺陷部位中抽取出由剝落所致的缺陷數。更具體而言，使用上述裝置，於

上述所製作的 100 億個 $1.4\ \mu\text{m} \times 1.4\ \mu\text{m}$ 的畫素狀的彩色濾光片（經圖案化的著色層）中，測定產生了剝落的彩色濾光片的個數（剝落缺陷數），按照下述評價基準進行評價。實用上必須為 A 或 B。

～評價基準～

A：剝落缺陷數為 0 個以上、10 個以下

B：剝落缺陷數為 11 個以上、20 個以下（實用上可容許的程度）

C：剝落缺陷數為 21 個以上

【0341】 <實施例 2～實施例 12、比較例 1>

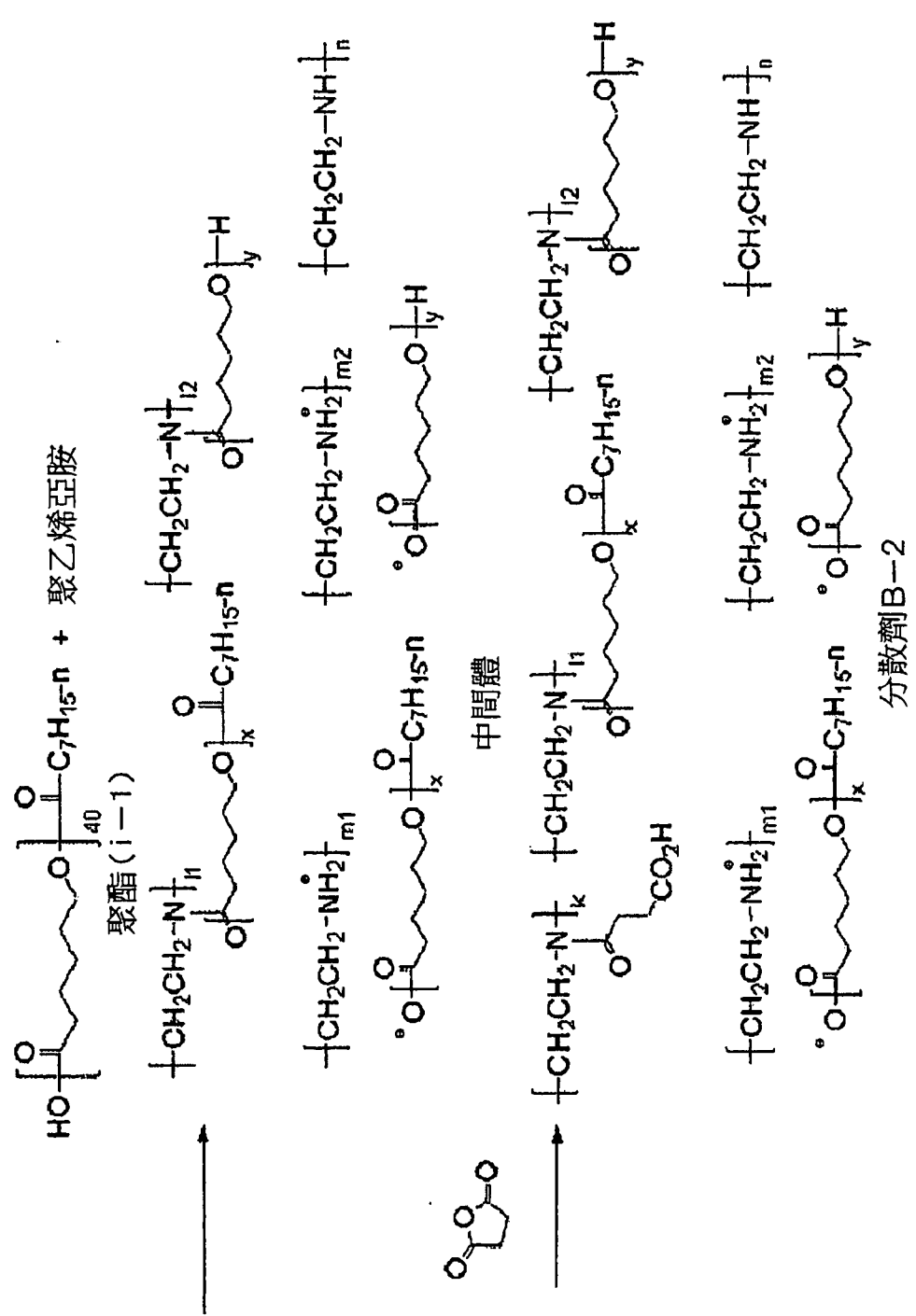
如以下的表 1 所示般變更所使用的材料及成分比，依照與上述實施例 1 相同的順序來製造彩色濾光片，進行剝落評價。

另外，表 1 所示的「二氧化鈦」的一次粒徑為 40 nm，「氧化鋯」的一次粒徑為 20 nm。

另外，比較例 1 中，硬化膜中不含金屬氧化物粒子。

再者，表 1 所示的「B-2」為以下的化合物。

【0342】 [化 57]



【0343】 分散劑 B-2 是依照以下順序來合成。

將聚乙炔亞胺（SP-018，數量平均分子量為 1,800，日本觸媒製造）10 g 及以下的聚酯（i-1）100 g 混合，於 120℃ 下加熱 3 小時，獲得中間體。其後，放置冷卻至 65℃ 為止，緩緩添加含有琥珀酸酐 2.3 g 的丙二醇 1-單甲醚 2-乙酸酯(以下有時稱為 PGMEA)

200 g 並攪拌 2 小時，獲得分散劑 B-2。

進行中間體的酸值滴定，結果可確認酸值為 6.4 mgKOH/g。
另外，進行分散劑 B-2 的胺值滴定、酸滴定，結果酸值為 17.9 mgKOH/g，胺值為 46.2 mgKOH/g。即，根據分散劑 B-2 的酸值與中間體的酸值之差可計算 (k)，根據分散劑 B-2 的胺值與反應前的樹脂的氮原子數之差可計算 (11+12)，根據中間體的酸值可計算 (m1+m2) 的 mol%， $k / (11+12) / (m1+m2) / n = 10/50/5/35$ 。

另外，由 GPC 法所得的重量平均分子量為 15,000。

【0344】 <比較例 2>

使用阿庫格拉斯 (ACCUGLASS) (拉薩工業 (Rasa Industries) 公司製造) 來代替含有一次粒徑為 1 nm~100 nm 的金屬氧化物粒子的硬化膜，除此以外，依照與上述實施例 1 相同的順序來製造彩色濾光片，進行剝落評價。

再者，比較例 2 相當於上述專利文獻 1 中具體揭示的態樣。

【0345】 [表 1]

	金屬氧化 化物	分散劑	分散 液量	聚合性化合物		黏合聚合物		界面活性劑		PGMEA 量	金屬氧化 物 含量	剝落 數	剝落 評價
				種類	量	種類	量	種類	量				
實施例 1	二氧化 鈦	B-1	82.00	JER157-S65	3.70	M-1	0.44	美佳法 (Megafac) F-781	0.03	13.82	72.04 wt%	0	A
實施例 2	二氧化 鈦	B-1	70.00	JER157-S65	10.70	M-1	5.44	美佳法 (Megafac) F-781	0.03	13.82	50.43 wt%	7	A
實施例 3	二氧化 鈦	B-1	87.00	JER157-S65	2.00	M-1	0.20	美佳法 (Megafac) F-781	0.02	10.77	76.65 wt%	8	A
實施例 4	二氧化 鈦	B-1	30.00	JER157-S65	14.70	M-1	10.44	美佳法 (Megafac) F-781	0.03	44.82	25.06 wt%	13	B
實施例 5	二氧化 鈦	B-1	92.00	JER157-S65	1.00	M-1	0.10	美佳法 (Megafac) F-781	0.01	6.88	79.36 wt%	12	B
實施例 6	二氧化 鈦	B-1	30.00	JER157-S65	14.70	M-1	11.44	美佳法 (Megafac) F-781	0.03	43.82	24.39 wt%	18	B
實施例 7	二氧化 鈦	B-1	93.00	JER157-S65	0.70	M-1	0.10	美佳法 (Megafac) F-781	0.01	6.18	80.06 wt%	19	B
實施例 8	二氧化 鈦	B-2	82.00	JER157-S65	3.70	M-1	0.44	美佳法 (Megafac) F-781	0.03	13.82	72.04 wt%	6	A
實施例 9	二氧化 鈦	迪斯帕畢克 (DISPERBYK) 101	82.00	JER157-S65	3.70	M-1	0.44	美佳法 (Megafac) F-781	0.03	13.82	72.04 wt%	8	A

【0346】 [表 1(續)]

	金屬氧化 物	分散劑	分散 液量	聚合性化合物		黏合聚合物		界面活性劑		PGMEA 量	金屬氧化 物 含量	剝落 數	剝落 評價
				種類	量	種類	量	種類	量				
實施例 10	氧化鋯	B-1	82.00	JER157-S65	3.70	M-1	0.44	美佳法 (Megafac) F-781	0.03	13.82	72.04 wt%	12	B
實施例 11	二氧化 鈦	B-1	82.00	DPHA	3.70	M-1	0.44	美佳法 (Megafac) F-781	0.03	13.82	72.04 wt%	7	A
實施例 12	二氧化 鈦	B-1	82.00	DPHA	3.70	M-1	0.44	KF-6001	0.03	13.82	72.04 wt%	7	A
比較例 1	無	無	0.00	JER157-S65	12.00	M-1	8.00	美佳法 (Megafac) F-781	0.03	79.96	0 wt%	53	C
比較例 2	阿庫格拉斯 (ACCUGLASS)										0 wt%	48	C

【0347】 上述表 1 中，「分散液量」是指添加至硬化膜形成用組成物中的金屬氧化物微粒子分散液（分散組成物）的質量份。

「聚合性化合物」欄的「量」欄是指添加至硬化膜形成用組成物中的聚合性化合物的質量份。

「黏合聚合物」欄的「量」欄是指添加至硬化膜形成用組成物中的黏合聚合物的質量份。

「界面活性劑」欄的「量」欄是指添加至硬化膜形成用組成物中的界面活性劑的質量份。

「PGMEA 量」欄是指添加至硬化膜形成用組成物中的丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）的質量份。

「金屬氧化物含量」欄是指硬化膜中的金屬氧化物粒子的含量（重量%：wt%）。

「剝落數」欄是指剝落缺陷數。

表 1 中，DPHA 是指二季戊四醇六丙烯酸酯（日本化藥（股）公司製造）。

表 1 中，OXE-01 為巴斯夫（BASF）公司製造的起始劑。

【0348】 如表 1 所示，利用本發明的製造方法所得的彩色濾光片的抗蝕劑圖案剝離後的圖案剝落少而良好。

其中，由實施例 1 與實施例 10 的比較確認到，於使用氧化鈦作為金屬氧化物粒子的情形時，圖案剝落更少。

另外，由實施例 1～實施例 8 的比較確認到，於相對於硬化膜總質量而硬化膜中的金屬氧化物粒子的含量為 50 質量%以上、77

質量%以下的情形（實施例 1～實施例 3 的情形）時，圖案剝落更少。

另外，由實施例 1 與實施例 9 的比較確認到，於使用上述通式（1）所表示的高分子化合物的情形時，圖案剝落更少。

另外，由實施例 1 與實施例 11 的比較確認到，於使用分子內具有 2 個以上的環氧基或氧雜環丁基的化合物作為聚合性化合物的情形時，圖案剝落更少。

【0349】 另一方面，未設置硬化膜的比較例 1 及專利文獻 1 中具體揭示的比較例 2 中，圖案剝落多，效果差。

【符號說明】

【0350】

1：固體攝像裝置

1a：基板

2：半導體基板

3：固體攝像元件

4：傳輸通道

5：傳輸電極

6：BPSG 膜

7：層內透鏡

8：彩色濾光片

9：微透鏡

10：平坦化層

201435400

20：硬化膜

21：著色層

22：光阻層

24：抗蝕劑圖案

26：硬化膜露出部

申請專利範圍

1. 一種彩色濾光片的製造方法，其特徵在於包括以下步驟：

硬化膜形成步驟，於支撐體上形成含有一次粒徑為 1 nm～100 nm 的金屬氧化物粒子的硬化膜；

著色層形成步驟，於上述硬化膜上形成著色層；

光阻層形成步驟，於上述著色層上形成光阻層；

圖案形成步驟，將上述光阻層以圖案狀去除，藉此於上述著色層上形成抗蝕劑圖案；

蝕刻步驟，將上述抗蝕劑圖案作為蝕刻遮罩，藉由使用蝕刻氣體的乾式蝕刻法對上述著色層進行蝕刻；以及

抗蝕劑圖案去除步驟，將上述蝕刻步驟後殘存的上述抗蝕劑圖案去除。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的彩色濾光片的製造方法，其中相對於上述硬化膜總質量，上述硬化膜中的上述金屬氧化物粒子的含量為 50 質量%以上、77 質量%以下。

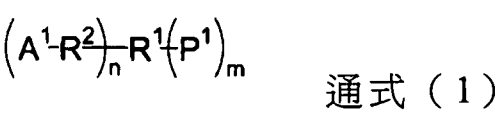
3. 如申請專利範圍第 1 項所述的彩色濾光片的製造方法，其中上述金屬氧化物粒子為選自由二氧化鈦及氧化鋯所組成的組群中的至少一種。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述的彩色濾光片的製造方法，其中上述硬化膜的厚度為 5 nm～500 nm。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述的彩色濾光片的製造方法，其中上述硬化膜含有重量平均分子量為 10000 以下的下述通式（1）

所表示的高分子化合物（A），

[化 1]



（通式（1）中， R^1 表示（ $m+n$ ）價的連結基； R^2 表示單鍵或二價連結基； A^1 表示具有至少一種選自由烴基、酸性基、脲基、胺基甲酸酯基、具有配位性氧原子的基團、具有鹼性氮原子的基團、烷氧基羰基、烷基胺基羰基、醯亞胺基、羧酸鹽基、磺醯胺基、雜環基、烷氧基矽烷基、環氧基、異氰酸基及羥基所組成的組群中的基團的一價取代基； n 個 A^1 及 R^2 可分別相同亦可不同； m 表示 8 以下的正數， n 表示 1~9， $m+n$ 滿足 3~10； P^1 表示聚合物鏈； m 個 P^1 可相同亦可不同）。

6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的彩色濾光片的製造方法，其中上述硬化膜形成步驟為使用硬化膜形成用組成物來形成硬化膜的步驟，上述硬化膜形成用組成物至少含有上述金屬氧化物粒子及分子內具有 2 個以上的環氧基或氧雜環丁基的化合物。



圖式

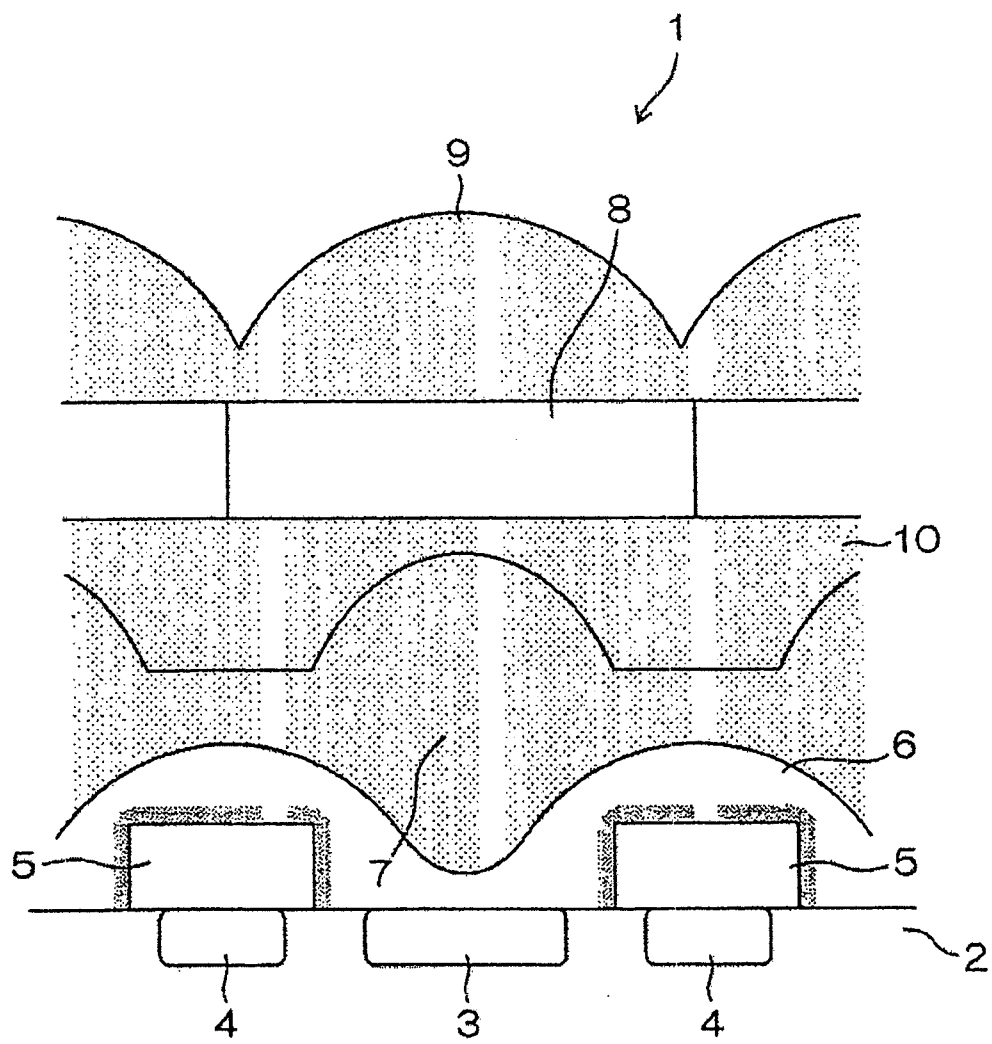
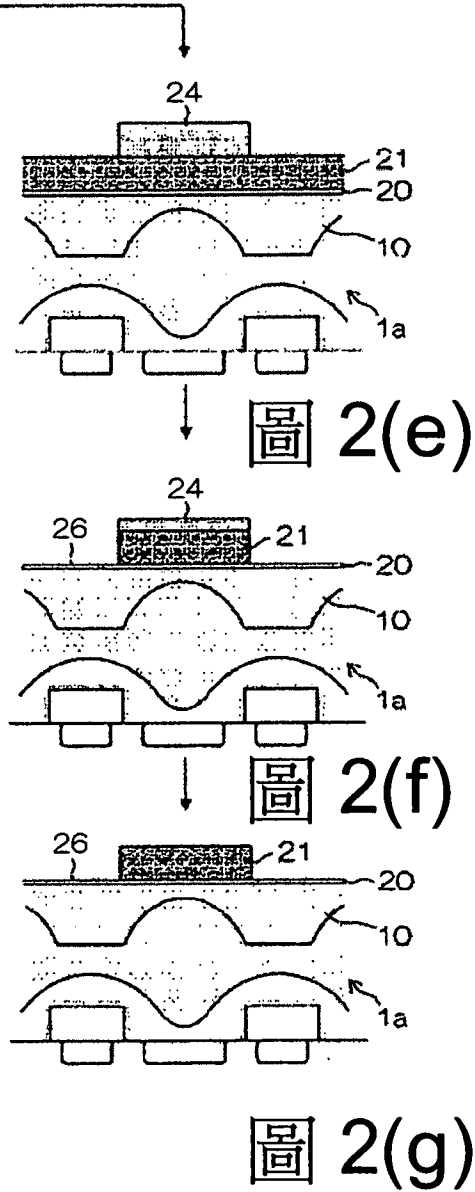
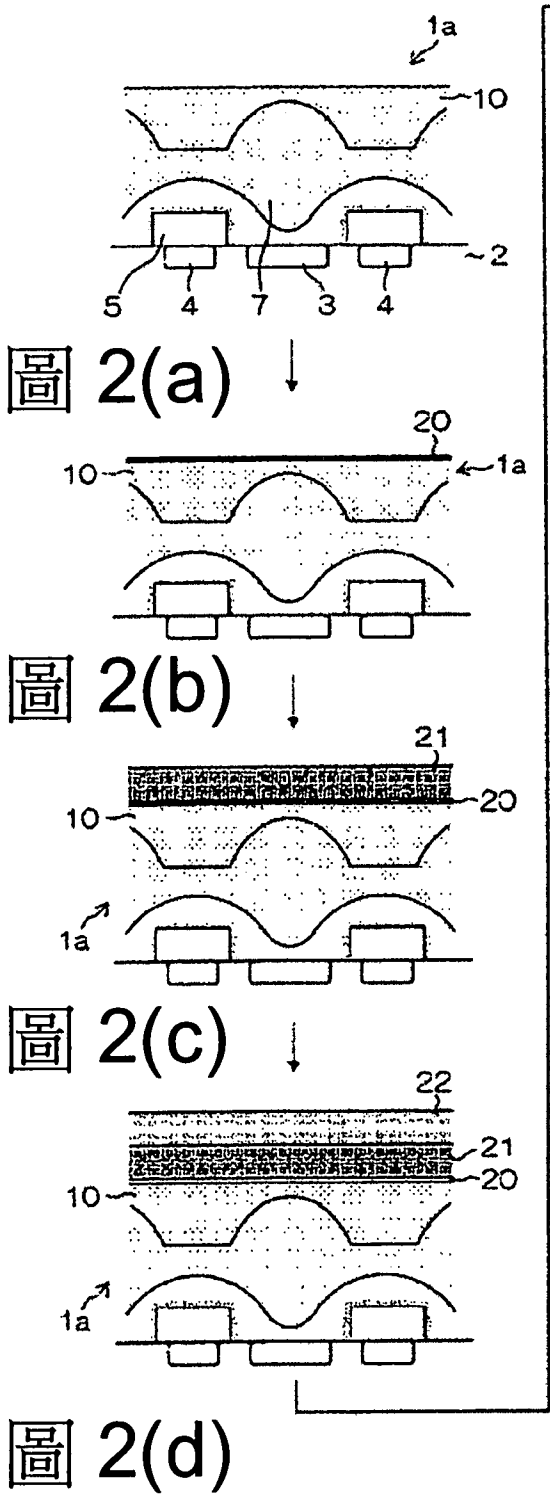


圖 1



異氰酸基乙酯等具有異氰酸基的單體等。於使用可於聚合後賦予酸性基的單體的情形時，可能要求進行於聚合後賦予酸性基的處理。於聚合後賦予酸性基的處理視單體的種類而不同，例如可列舉以下處理。若為使用具有羥基的單體的情形，則例如可列舉加成琥珀酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、馬來酸酐等酸酐的處理。若為使用具有環氧基的單體的情形，則例如可列舉：加成 N-甲基胺基苯甲酸、N-甲基胺基苯酚等具有胺基及酸性基的化合物，或者例如於加成(甲基)丙烯酸般的酸後所生成的羥基上，加成例如琥珀酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、馬來酸酐等酸酐的處理。若為使用具有異氰酸基的單體的情形，則例如可列舉加成 2-羥基丁酸等具有羥基及酸性基的化合物的處理。

【0250】 於將含有通式(ED)所表示的化合物的單體成分聚合而成的聚合物含有用以導入酸性基的單體的情形時，其含有比例並無特別限制，於所有單體成分中，較佳為 5 質量%~70 質量%，更佳為 10 質量%~60 質量%。

【0251】 用以導入自由基聚合性雙鍵的單體例如可列舉：(甲基)丙烯酸、衣康酸等具有羧基的單體；馬來酸酐、衣康酸酐等具有羧酸酐基的單體；(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯、鄰（或間、或對）乙烯基苄基縮水甘油醚等具有環氧基的單體等。於使用用以導入自由基聚合性雙鍵的單體的情形時，必須進行用以於聚合後賦予自由基聚合性雙鍵的處理。用以於聚合後賦予自由基聚合性雙鍵的處理是根據所使用的可賦予

自由基聚合性雙鍵的單體的種類而不同，例如可列舉以下處理。

若為使用(甲基)丙烯酸或衣康酸等具有羧基的單體的情形，則可列舉：加成(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯、鄰（或間、或對）乙烯基苄基縮水甘油醚等具有環氧基及自由基聚合性雙鍵的化合物的處理。若為使用馬來酸酐或衣康酸酐等具有羧酸酐基的單體的情形，則可列舉加成(甲基)丙烯酸-2-羥乙酯等具有羥基及自由基聚合性雙鍵的化合物的處理。若為使用(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯、鄰（或間、或對）乙烯基苄基縮水甘油醚等具有環氧基的單體的情形，則可列舉加成(甲基)丙烯酸等具有酸性基及自由基聚合性雙鍵的化合物的處理。

【0252】 於將含有通式（ED）所表示的化合物的單體成分聚合而成的聚合物含有用以導入自由基聚合性雙鍵的單體的情形時，其含有比例並無特別限制，於所有單體成分中，較佳為 5 質量%～70 質量%，更佳為 10 質量%～60 質量%。

【0253】 用以導入環氧基的單體例如可列舉：(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯、鄰（或間、或對）乙烯基苄基縮水甘油醚等。

於將含有通式（ED）所表示的化合物的單體成分聚合而成的聚合物含有用以導入環氧基的單體的情形時，其含有比例並無特別限制，於所有單體成分中，較佳為 5 質量%～70 質量%，更佳為 10 質量%～60 質量%。

環狀含氮化合物可列舉：異喹啉、咪唑、N-乙基嗎啉、 ϵ -己內
醯胺、喹啉、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮
(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone)、 α -甲基吡啶、 β -甲基吡啶、 γ -
甲基吡啶、2-甲基哌啶、3-甲基哌啶、4-甲基哌啶、哌嗪、哌啶、
吡嗪、吡啶、吡咯啉、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-苯基嗎啉、2,4-二
甲吡啶、2,6-二甲吡啶等，較佳為 N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基嗎
啉，更佳為 N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP)。

- 【0322】 剝離液較佳為含有非環狀含氮化合物與環狀含氮化合物，其中，更佳為含有作為非環狀含氮化合物的選自單乙醇胺、二乙醇胺及三乙醇胺中的至少一種與作為環狀含氮化合物的選自 N-甲基-2-吡咯啉酮及 N-乙基嗎啉中的至少一種，進而佳為含有單乙醇胺與 N-甲基-2-吡咯啉酮。

相對於剝離液 100 質量份，理想的是非環狀含氮化合物的含量為 9 質量份以上、11 質量份以下，且環狀含氮化合物的含量為

- 65 質量份以上、70 質量份以下。

另外，剝離液較佳為以純水將非環狀含氮化合物與環狀含氮化合物的混合物稀釋而成。

【0323】 剝離抗蝕劑圖案 24 後，於硬化膜露出部 26 上形成與已形成的著色層不同的著色層，藉此製造 2 種顏色的彩色濾光片，進而若於 2 種顏色的彩色濾光片上再次進行光阻層形成步驟，並同樣地重複圖案形成步驟、蝕刻步驟及抗蝕劑圖案去除步驟，則形成多色的彩色濾光片。

【0324】 如以上所說明，根據本發明的彩色濾光片的製造方法，於支撐體上形成含有一次粒徑為 1 nm~100 nm 的金屬氧化物粒子的硬化膜，於蝕刻步驟中使用蝕刻氣體進行乾式蝕刻處理，將著色層蝕刻而形成圖案狀的著色層，藉此可於抗蝕劑圖案剝離時抑制著色層的圖案剝落，非常有用。

利用本發明的製造方法所製作的彩色濾光片可用於液晶顯示元件或電荷耦合元件（Charge Coupled Device，CCD）等固體攝像元件中，特別適於超過 100 萬畫素般的高解析度的 CCD 元件或互補式金屬氧化物半導體（Complementary Metal-Oxide-Semiconductor，CMOS）等。本發明的彩色濾光片例如可用作配置於構成 CCD 的各畫素的受光部與用以聚光的微透鏡之間的彩色濾光片。

[實施例]

【0325】 以下，藉由實施例對本發明加以具體說明，但本發明不受該些實施例的限定。

再者，於以下各步驟中，於進行使用市售處理液的處理的情形時，只要無特別說明，則依照製造廠商（maker）指定的方法來進行各處理。

另外，後述實施例中的「份」是指「質量份」。

【0326】 <實施例 1>

[金屬氧化物微粒子分散液（分散組成物）的製備]

對於下述組成的混合液，使用壽工業股份有限公司製造的